

Trabajo Fin de Grado

“PRODUCCIÓN DE METANO MEDIANTE HIDROGENACIÓN
DE CO₂ UTILIZANDO CATALIZADORES BASADOS EN Ni
SOPORTADOS SOBRE CARBÓN DERIVADO DE LA
CELULOSA Y DOPADOS CON UREA”.

” METHANE PRODUCTION THROUGH CO₂
HYDROGENATION USING Ni BASED CATALYSTS
SUPPORTED ON CELLULOSE DERIVED CARBON DOPED
WITH UREA"

Autor

Tudor Ionut Gheban

Directores

Dra. Nieves Latorre Sierra
Dr. Antonio Monzón Bescós

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR (HUESCA)
2019

Índice

Resumen.....	1
Palabras clave	1
Abstract	1
Keywords.....	1
1. Introducción.....	2
1.1. Contexto.....	2
1.2. Antecedentes	4
1.3. Objetivos	5
2. Material y métodos	7
2.1. Material.....	7
2.1.1. Síntesis de catalizadores	7
2.1.2. Hidrogenación de CO ₂	7
2.2. Metodología.....	7
2.2.1. Síntesis de catalizadores	8
2.2.2. Hidrogenación del CO ₂	10
2.3. Caracterización de los catalizadores.....	16
2.3.1. Análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (TGA).....	16
2.3.2. Difracción de rayos X (XRD)	16
2.3.3. Isotermas de adsorción de N ₂	17
2.3.4. Espectroscopía Raman	18
2.3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	19
2.3.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	20
2.3.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	21
3. Resultados y Discusión	22
3.1. Efecto de la adición de urea a catalizadores Ni-Mg/CDC.....	22
3.1.1. Resultados de caracterización	22
3.1.2. Resultados de reacción	30
3.1.3. Conclusión efecto de la adición de urea a catalizadores Ni-Mg/CDC.....	37
3.2. Efecto de la temperatura de descomposición en la síntesis de catalizadores Ni-Mg/CDC-N.....	38
3.2.1. Resultados de caracterización	38

3.2.2.	Resultados de reacción	51
3.2.3.	Conclusión efecto de la temperatura de descomposición en catalizadores Ni-Mg/CDC-N.....	59
4.	Conclusiones	60
5.	Bibliografía.....	62

Resumen

El uso insostenible de combustibles fósiles durante décadas ha producido un aumento significativo de la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera. Para reducir estas emisiones, no comprometiendo la producción energética existen varias técnicas en desarrollo. Una de ellas y la estudiada en este trabajo, es la hidrogenación del CO₂. Esta técnica consiste en el empleo de hidrógeno y dióxido de carbono como reactantes para obtener metano como producto mediante la reacción de Sabatier. Sin embargo, es necesario el empleo de catalizadores para que la reacción sea viable. Este proceso se puede realizar junto con la técnica conocida como Power to Gas, utilizando energía obtenida de fuentes renovables para obtener el hidrógeno empleado.

Palabras clave

Hidrogenación de CO₂, reacción de Sabatier, catalizador, power to gas, carbón derivado de la celulosa

Abstract

Due to decades of unsustainable use of fossil fuels, the concentration of carbon dioxide in the atmosphere has increased considerably. There are several techniques in development aimed to reduce these emissions without compromising energy production. The technique studied in this work is one of them: the hydrogenation of CO₂. It consists in obtaining methane using hydrogen and carbon dioxide as reactants through the Sabatier reaction. However, it is necessary the use of catalysts which allow the reaction to be viable. This process can be carried out together with the technique known as Power to Gas, using energy obtained from renewable sources to obtain the required hydrogen.

Keywords

Hydrogenation of CO₂, Sabatier reaction, catalysts, power to gas, cellulose derived carbon

1. Introducción

1.1. Contexto

A mitades del siglo XVIII hubo un gran impacto en la historia moderna con el estallido de la revolución industrial. Las primeras máquinas de vapor impulsadas por hulla, fueron el inicio de una evolución tecnológica que permitiría al ser humano mejorar su calidad de vida considerablemente en cuestión de décadas.

Sin embargo, el auge de las industrias que se vieron impulsadas por tecnologías que permitían la mecanización de procesos, supuso un aumento en la demanda energética que aumentaba exponencialmente año tras año. Esta demanda energética se cubría casi en su totalidad con combustibles fósiles. Esto presenta dos principales problemas cuya preocupación ha aumentado en los últimos años.

En primer lugar, los combustibles fósiles son una fuente de energía no renovable, es decir, su ciclo de renovación en la naturaleza es de tal escala de tiempo que su agotamiento es inevitable si la extracción y consumo se mantiene en los niveles actuales.

En segundo lugar, la combustión de estos recursos tiene como producto una molécula llamada dióxido de carbono (CO_2 en adelante). El CO_2 es uno de los principales gases de efecto invernadero (GEI en adelante) [1]. Los GEI son componentes gaseosos de la atmosfera natural o antropógeno que absorbe y emite radiación a la superficie de la tierra [2]. La concentración atmosférica de este gas ha aumentado notablemente coincidiendo el comienzo del aumento con la revolución industrial.

Las emisiones de CO_2 han ido en ascenso desde mitad del siglo XX, aumentando desde 9.396.705 kt en 1960 hasta los 36.138.285 kt en el año 2014 [3]. Esta tendencia de aumento ha provocado que la concentración atmosférica de 250 ppm en la época preindustrial a alrededor de 400 ppm en 2015 [4] [5].

El aumento de la concentración del CO_2 en la atmósfera tiene como consecuencia un fenómeno llamado efecto invernadero. Este efecto consiste en que los GEI y las nubes y, en menor medida los aerosoles absorben la radiación emitida por la superficie de la Tierra y por cualquier punto de la atmosfera provocando una disminución de la energía emitida al espacio en condiciones en las que los GEI estuvieran en su concentración normal, y por ende aumentando la energía retenida, que se traduce en un aumento de la temperatura superficial terrestre [2].

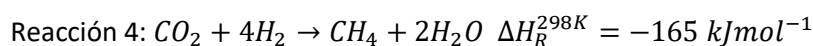
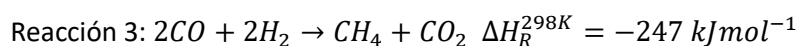
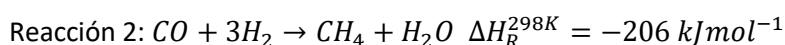
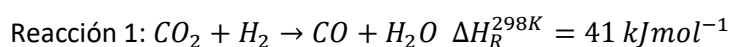
Ante esta problemática global es más que obvia la necesidad de buscar una alternativa a los combustibles fósiles e intentar reducir las emisiones de CO_2 para evitar un daño irreversible para todo el planeta.

Una de las alternativas y quizá la más implementada actualmente son las energías renovables como la energía eólica, la solar fotovoltaica, la solar térmica o hidroeléctrica. Son fuentes de energía limpia, que provienen de fuentes naturales y cuya existencia es prácticamente inagotable [6]. Sin embargo, estas energías presentan el problema de tener que depender de las inconstantes condiciones climáticas naturales, e incluso del ciclo día-noche en el caso de la energía solar térmica o la energía solar fotovoltaica. Estas situaciones inestables provocan situaciones de sobreproducción [7].

Uno de los métodos que se está estudiando consiste en la captura y almacenamiento del CO₂. Este método consiste en el confinamiento de forma permanente de volúmenes de CO₂ capturados de la atmósfera en cavidades subterráneas, preferiblemente que contuvieran carbón, para favorecer la adsorción del CO₂ en los depósitos [8][9]. Sin embargo, esta técnica sigue siendo una tecnología en desarrollo y presenta problemas notables como la aparición de fracturas subterráneas que provocan pérdidas de CO₂ o el problema económico que supone la captura de este gas [9].

Otra de las técnicas más prometedoras actualmente es el empleo del CO₂ como reactivo en procesos catalíticos que transformen este GEI en otro producto con utilidad industrial y con menor impacto ambiental.

En el caso de este trabajo se ha estudiado la hidrogenación del CO₂ para la obtención de metano (CH₄ en adelante). Este proceso se lleva a cabo mediante 4 reacciones simultaneas redactadas a continuación:



La reacción 4 es la conocida como la "reacción de Sabatier" y puede considerarse lo esperado cuando la Selectividad del proceso es del 100%. Esta reacción es una reacción exotérmica (con $\Delta H_r = -165 \text{ kJ/mol}$) por lo cual está termodinámicamente favorecida a bajas temperaturas, sin embargo, en la reacción se ven involucrados 8 electrones que provocan que sea cinéticamente desfavorable. Para favorecer esta cinética se deben emplear catalizadores apropiados para que sea viable [11] [12].

Los catalizadores son sustancias que aumentan la velocidad de las reacciones químicas, ayudando a cambiar los enlaces químicos al cambiar la energía necesaria para que estos se rompan o se reorganicen y que permanecen inalterados después de que la reacción tenga lugar [13].

Así pues, mediante estos catalizadores se podría llevar a cabo la hidrogenación de CO₂ con el fin de reducir las emisiones producidas por procesos industriales que tuvieran como subproducto este GEI. Además, empleando esta técnica se reduciría el consumo de combustibles fósiles utilizados, lo que contribuiría también a la reducción de emisiones a la atmósfera.

Otra técnica estudiada y en la cual podría derivar este estudio es la llamada Power-to-gas (PTG en adelante). Esta técnica consiste en el aprovechamiento de la energía generada por las fuentes renovables mencionadas anteriormente. La energía generada por, por ejemplo, un molino eólico, se emplearía para hidrolizar el agua y obtener hidrogeno mediante este medio, que es el componente con el mayor coste de la reacción de Sabatier. De este modo se "transformaría" la energía eólica y se podría almacenar como CH_{4 gas} [14].

El almacenaje de esta energía se podría realizar directamente con el hidrógeno, sin embargo, aunque este tiene un poder calorífico superior al del CH₄ (141,86 MJ/kg de H₂ frente a 55,4 MJ/kg de CH₄ [15][16]) las aplicaciones de este en la obtención de energía son bastante más limitadas. La combustión de H₂ es mucho menos estable, y su implementación en

tecnologías es menor que la implementación del gas natural (que se compone principalmente de CH_4) [17]. Por lo que el CH_4 es más indicado para la técnica PTG.

De esta manera se resolvería el problema generado por el almacenamiento de la energía producida por las fuentes renovables, que como ya se ha comentado anteriormente, en ocasiones producen pérdidas por falta de un flujo constante [7]. Además, se convertiría en una fuente de abastecimiento de hidrógeno, y abarataría el impacto ambiental producido por la obtención de este gas necesario para la hidrogenación del CO_2 .

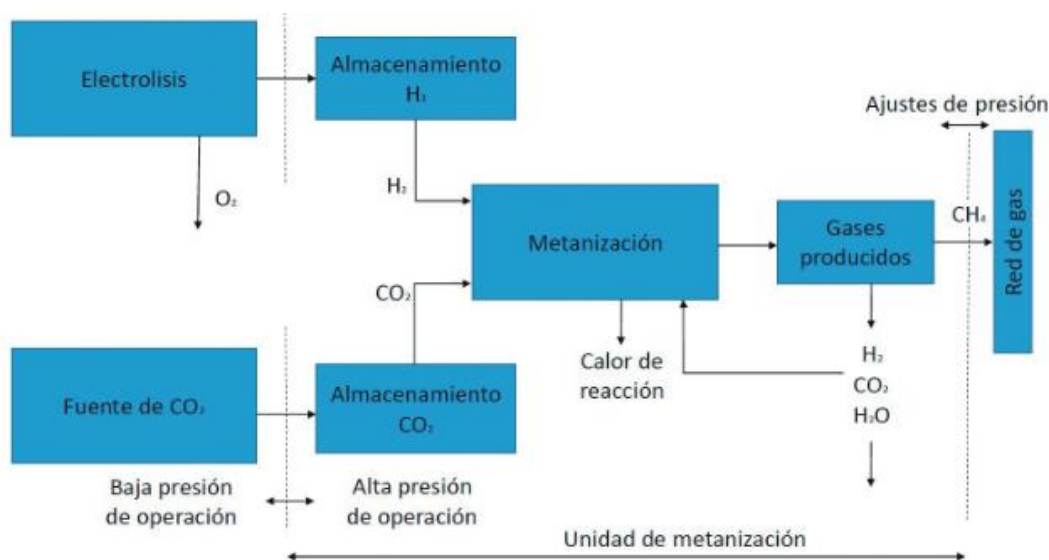


Figura 1. Esquema proceso Power to Gas. [18]

1.2. Antecedentes

Los catalizadores empleados para que la hidrogenación del CO_2 sea un proceso viable y rentable constan de dos partes fundamentales: un soporte y la parte metálica. Algunos de los soportes que se suelen emplear son por ejemplo Al_2O_3 [19] o SiO_2 [20], aunque también se están desarrollando nuevos catalizadores utilizando materiales carbonosos como el carbón biomorfo [21].

El carbón biomorfo se obtiene a partir de la descomposición térmica de cualquier tipo de biomasa [22] [23]. Tiene una estructura jerárquica compleja, con una microporosidad elevada que proporciona una gran superficie específica sobre la cual trabajar, y cuyo proceso de obtención es sencillo y con un coste reducido, en comparación con homólogos de obtención artificial, que se detallará en el apartado 2.2.1 “Síntesis de catalizadores”. Además, son soportes estables tras la descomposición térmica [23].

Sin embargo, para considerarse carbón biomorfo debe proceder de biomasa, y en el caso de este trabajo se ha optado por el empleo de celulosa, un compuesto de la madera. Este carbón derivado de la celulosa (CDC) se obtiene mediante la descomposición térmica de la plantilla biológica de la celulosa, que consiste en la exposición de esta a temperaturas superiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (ya que la celulosa se empieza a descomponer térmicamente entre los $315\text{ }^\circ\text{C}$ y los $400\text{ }^\circ\text{C}$ [24]) en atmósferas inertes o reductoras, y de esta manera eliminar las impurezas presentes

en el catalizador y mantener el carbono presente, junto con la estructura natural anteriormente mencionada. Además, si previo a la etapa de conversión en atmósfera reductora o inerte, el material vegetal original es impregnado con precursores catalíticos metálicos, tras la descomposición térmica se obtiene un catalizador constituido por un soporte carbonoso biomórfico con nanopartículas de metal dispersas en su superficie [21].

En cuanto a la parte metálica es muy variada, se utilizan componentes como Ru, Ni, Co, Rh o Pd, materiales que presentan una gran selectividad y conversión (en orden descendente) en cuanto a metanación de CO₂ [12].

En el caso de este trabajo, se ha centrado la atención en catalizadores basados en Ni, ya que es un metal relativamente abundante, con una gran actividad y un precio reducido en comparación con las otras alternativas [25]. Sin embargo, los catalizadores sintetizados únicamente con este metal presentan una alta desactivación por deposición de coque o por sinterización. La sinterización es un proceso en el cual las partículas de metal se fusionan formando partículas de tamaños mayores, y con una superficie específica resultante menor que la inicial, lo que se traduce en menor actividad en el mismo catalizador [26].

De este modo para evitar esta desactivación, se emplea otro metal para procurar disminuir los efectos adversos sufridos por el Ni. En este caso el metal empleado es el Mg, ya que en anteriores estudios se ha observado que este metal promotor favorece la dispersión de las partículas de Ni, reduciendo su tamaño (y de esta manera contrarrestando la sinterización) [27].

En estudios similares, en los que se preparaban catalizadores soportados sobre una base de carbón biomórfico poroso, se ha observado que dopándolos con N se mejoraban los resultados. La adición de N a los catalizadores proporcionaba una mayor superficie específica incrementando la actividad catalítica de los catalizadores, y aumentando su estabilidad durante la reacción [28] [29]. Además, en un estudio se observó que la adición de N mejoraba significativamente la conversión del CO y aumentaba la selectividad de los catalizadores [30].

Como se observaron resultados prometedores con estos catalizadores se decidió emplear el N en catalizadores desarrollados con Ni-Mg, para observar el impacto generado en la síntesis de estos.

Esto se llevaría a cabo en la fase de síntesis, añadiendo el nitrógeno en forma de CO(NH₂)₂ (urea en adelante). De este modo, la síntesis de los catalizadores no sufriría ninguna modificación severa, pudiéndose producir en una sola fase, sin añadir ninguna complejidad al proceso y de esta manera aumentar la efectividad de estos catalizadores significativamente.

1.3. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo de nuevos catalizadores de Ni –Mg soportados en Carbón Derivado de Celulosa (CDC) para la reacción de hidrogenación de CO₂. En este estudio se va a analizar la influencia de la adición de Mg como promotor, y de la modificación del soporte mediante la adición de urea en la síntesis del catalizador.

Para la consecución de este objetivo general, se van a desarrollar los siguientes objetivos específicos:

- Síntesis de catalizadores Ni-Mg/CDC-N
- Caracterización físico-química de los catalizadores mediante Espectroscopía Raman, área BET, Microscopía electrónica de Transmisión (TEM), análisis termogravimétrico (TGA) y Difracción de Rayos X (XRD).
- Influencia de las condiciones de síntesis de los catalizadores en la actividad y selectividad hacia la formación de CH₄.
- Influencia de la temperatura de reacción en la actividad y selectividad hacia la formación de CH₄.
- Estudio de la estabilidad de los catalizadores sintetizados.

2. Material y métodos

2.1. Material

El material empleado se enumerará en función de la fase en la que se ha empleado.

2.1.1. Síntesis de catalizadores

El equipo empleado para la síntesis de catalizadores:

- Horno tubular MTF Carbolite 12/38/250
- Estufa
- Balanza de precisión Kerm ABJ-NM
- Condensador de vidrio
- Reactor tubular de cuarzo (25 mm Ø)
- Mortero de cerámica
- Pipeta Pasteur
- Lana de cuarzo
- Reactivos:
 - o Celulosa, Sgimafle Science
 - o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,99% pureza, AlfaAesar
 - o $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98% pureza, Sigma- Aldvich
 - o $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 99,5% pureza, CodexPaneac
- Gases:
 - o Dióxido de carbono (CO_2), 99,99%, Linde
 - o Nitrógeno (N_2), 99,999%, Linde
 - o Hidrógeno (H_2), 99,999%, Linde

2.1.2. Hidrogenación de CO_2

El equipo empleado para la hidrogenación de CO_2 es:

- Horno vertical Hobersal- modelo TB-2
- Cromatógrafo de gases modelo 490 microGC de Agilent
- Condensador metálico con refrigeración interna
- Reactor tubular de cuarzo (8 mm Ø)
- Lana de cuarzo
- Gases:
 - o Nitrógeno (N_2), 99,999%, Linde
 - o Hidrógeno (H_2), 99,999%, Linde
 - o Dióxido de carbono (CO_2), 99,99%, Linde
 - o Metano (CH_4), 99,95%, Linde

2.2. Metodología

La metodología empleada se divide en dos 2 fases experimentales. La primera fase es la síntesis de los catalizadores mientras que la segunda fase consiste en la hidrogenación del CO_2 empleando los catalizadores creados.

2.2.1. Síntesis de catalizadores

2.2.1.1. Sistema experimental

Para la fase de síntesis de los catalizadores se ha empleado el sistema detallado en la figura 2, que consta de un reactor de cuarzo (1) de 25 mm de diámetro externo introducido dentro de un horno Carbolite modelo MTF 12/38/250 (2) con controlador de temperatura incorporado y temperatura máxima de 1200 °C. En un extremo se introducen los gases, pudiendo ser N₂, H₂ o CO₂ y en el otro extremo, se conecta el reactor a un condensador (3) (para eliminar el bio-oil producido) y posteriormente a venteo. Para medir los caudales se emplean unos caudalímetros Alicat modelo MC 500SCGM (4).

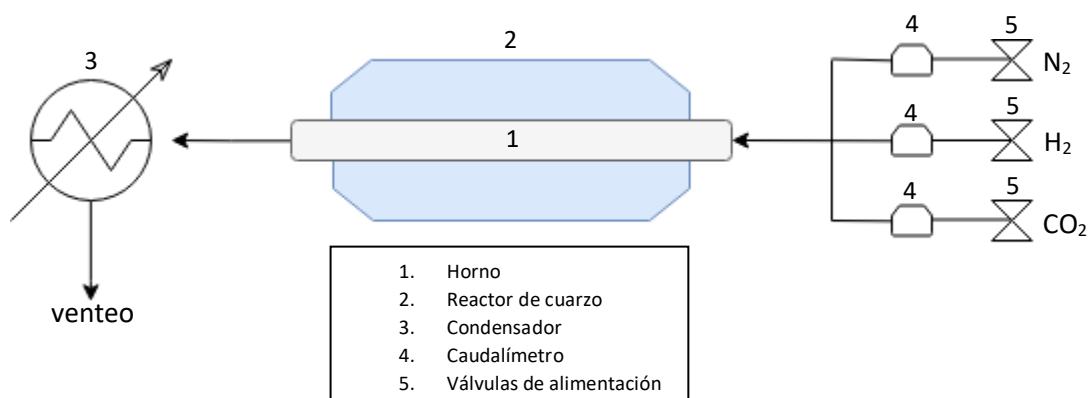


Figura 2. Sistema empleado para la síntesis de catalizadores

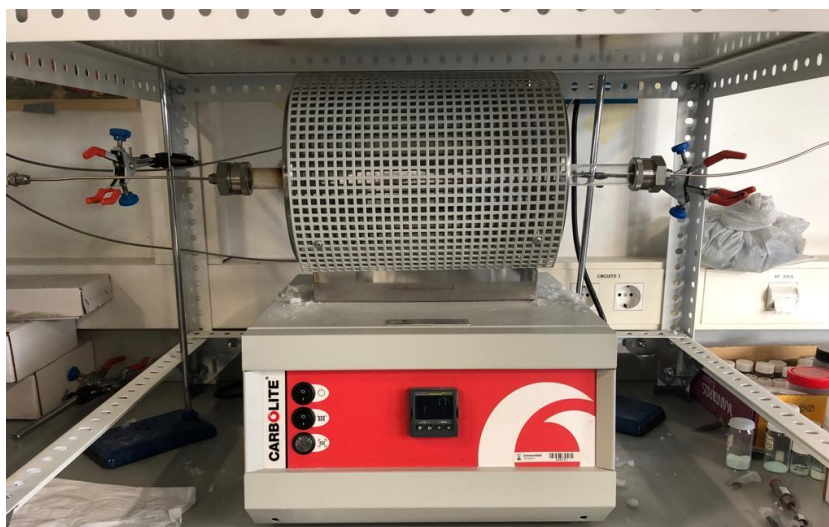


Figura 3. Montaje sistema de síntesis de catalizadores.



Figura 4. Montaje del reactor empleado.

2.2.1.2. Metodología

En la primera fase se procede a la preparación del catalizador. Dependiendo del catalizador que se va a preparar, estará impregnado de Ni y Mg, además de urea. Estos componentes se utilizarán en forma de nitratos: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la urea como $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Los compuestos químicos se pesan en una balanza de precisión, y se disuelven en un vaso de precipitados con 15 mL de agua destilada. A continuación, se coloca sobre un agitador a 1500 RPM (revoluciones por minuto) durante 30 minutos para homogeneizar la disolución.

Una vez mezclado se procede a la impregnación a humedad incipiente, la cual consiste en añadir la disolución mediante una pipeta Pasteur a 12 g de celulosa en polvo previamente secada en una estufa a 100 °C durante 12 h. La celulosa se impregna con la disolución hasta la saturación de la misma, procurando a la vez que no haya excedente y que no sobrepase el punto máximo de absorción. La impregnación se realiza por medio de un mortero de cerámica en el cual se introduce la celulosa y sobre la cual se añade la disolución poco a poco.

La celulosa impregnada y homogeneizada se introduce en horno (dentro de un reactor tubular de cuarzo de 25 mm de diámetro) donde se realizarán 3 fases: secado, descomposición y pasivación.

El secado se realiza a 80°C con una velocidad de calentamiento de 2°C·min⁻¹ durante 12 horas en atmósfera inerte (N₂) y presión atmosférica, para eliminar el agua presente en la celulosa.

Una vez secado el catalizador se procede a su descomposición térmica. La descomposición es llevada a cabo (según el catalizador) a 500 °C, 550 °C, 600 °C y 700 °C, con una velocidad de calentamiento de 50 °C·min⁻¹, durante 3 h. En esta etapa se hace pasar un flujo de 150 mL·min⁻¹ de H₂ y 150 mL·min⁻¹ de N₂. Una vez la temperatura baja por debajo de los 100 °C se retira el flujo de H₂ y se deja pasar el flujo de N₂ durante 12 h. A continuación, con el reactor a temperatura ambiente se introduce un flujo de 50 mL·min⁻¹ de CO₂ y 250 mL·min⁻¹ de N₂.

El conjunto entre las 12 h en N₂ y el flujo de 50 mL·min⁻¹ de CO₂ y 250 mL·min⁻¹ de N₂ constituye la etapa de pasivación. La pasivación se realiza debido a que el Ni presente en el catalizador se reduce, lo cual lo convierte en pirofórico, es decir, al contactar con el oxígeno de la atmósfera se oxida y puede sufrir una combustión. Para que esto no ocurra se realiza la pasivación previa. De este modo se forma una capa inerte sobre el catalizador que protege y evita de esta manera la oxidación.

Por último, se retira el catalizador del reactor de cuarzo procurando el menor contacto con el aire posible para maximizar las precauciones.

Tabla 1. Composición inicial de los catalizadores sintetizados.

Temperatura descomposición(°C)	Porcentaje Ni (%)	Ni(NO ₃) ₂ (g)	Mg(NO ₃) ₂ (g)	CO(NH ₂) ₂ (g)	%Celulosa	Proporción atómica (Ni/Mg)
500	3,5	2,19	1,93	10	95	1
550	3,5	2,19	1,93	10	95	1
600	3,5	2,19	1,93	10	95	1
700	3,5	2,19	1,93	10	95	1

Tabla 2. Composición inicial del catalizador facilitado por el grupo CREG

Temperatura descomposición(°C)	Porcentaje Ni (%)	Ni(NO ₃) ₂ (g)	Mg(NO ₃) ₂ (g)	% Celulosa	Proporción atómica (Ni/Mg)
600	3,5	2,19	1,93	95	1/1

2.2.2. Hidrogenación del CO₂

2.2.2.1. Sistema experimental

En la figura 6 se muestra el montaje empleado en la hidrogenación del CO₂. El catalizador se introduce en un reactor tubular de 8 mm de diámetro (1) sobre un lecho de lana y se conecta por la parte superior con la toma de gases (2), por donde se introducen los gases que funcionarán como reactivos y que además tiene un termopar (3) incorporado, cuya parte inferior deberá estar en contacto con el catalizador, y que mostrará la temperatura a la que está el mismo durante todo el experimento.

En la parte inferior el reactor se conecta con un condensador de metal (4) que recoge el agua producida en la reacción de metanación y que a su vez está conectado a una válvula (5) que puede regular el paso del flujo o bien al cromatógrafo de gases modelo 490 microGC de Agilent (6) o bien directamente a venteo (por ejemplo, durante la fase de reducción del catalizador el flujo se puede mandar a venteo directamente para evitar que la presión aumente excesivamente. Esto podría provocar que el lecho de lana de cuarzo se moviese o los enganches del reactor cedieran).



Figura 5. Cromatógrafo de gases empleado.

Por último, se cierra el horno vertical modelo Hobersal- modelo TB-2 (7) que cubre casi la totalidad del reactor y se programa el temporizador conectado al horno (8) con el programa deseado.

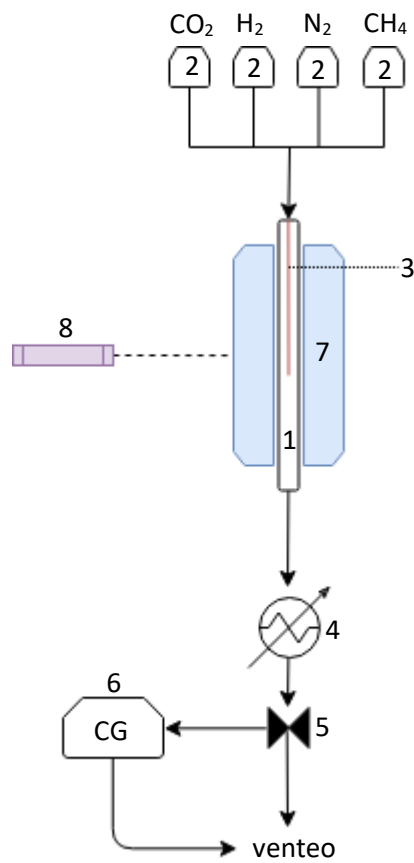


Figura 6. Sistema empleado para la hidrogenación del CO_2 .

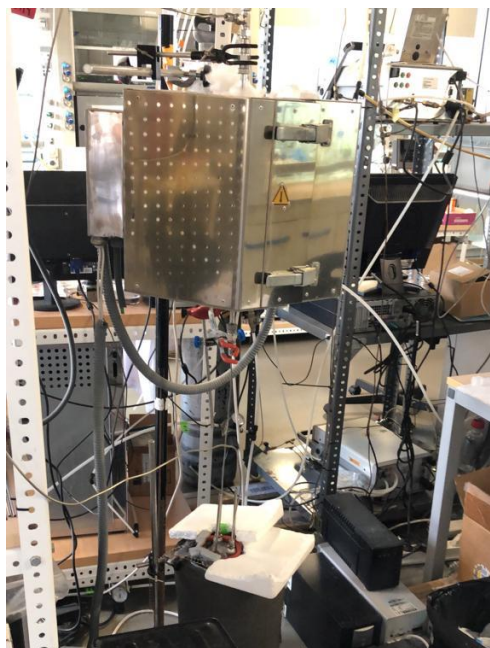


Figura 7. Montaje sistema de hidrogenación de CO_2

2.2.2.2. Metodología

Una vez el catalizador está listo se procede a probarlo en la segunda fase, que es la hidrogenación de CO_2 .

Se pesa 100 mg del catalizador en la balanza de precisión y se introduce dentro de un reactor de cuarzo de 8 mm de diámetro sobre un lecho de lana de cuarzo. El reactor se introduce dentro de un horno vertical, conectado a una entrada de gases por la parte superior y a un condensador por la parte inferior.

En la parte superior de la conexión se encuentra un termopar que está dentro del lecho catalítico y que mide la temperatura a la que se encuentra el catalizador durante el experimento. El condensador situado en la parte inferior recoge toda el agua formada en la reacción.

Una vez montado el reactor se miden fugas con un detector de H_2/CO por seguridad y se realiza una verificación del cromatógrafo de gases introduciendo una composición con un porcentaje de gases conocida para detectar posibles fallos.

Una vez comprobado el cromatógrafo de gases comienza la reducción del catalizador elevando la temperatura a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y manteniéndolo en un flujo de $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 y $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 durante 10 minutos. De esta manera se revierte el proceso de pasivación para que el catalizador disponga del máximo área catalítica posible.

A continuación, comienza el experimento, habiendo 3 tipos: temperatura variable, temperatura fija y composición variable.

En los experimentos de temperatura variable se introduce un flujo de $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 , $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 y posteriormente $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO_2 . La temperatura de inicio son los $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, sin embargo, la temperatura a la que se fija el horno es $440\text{ }^{\circ}\text{C}$, ya que la metanación al ser una reacción exotérmica, la temperatura aumenta cuando se introduce el CO_2 y comienza la reacción. Una vez la temperatura está en $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ comienzan las mediciones del cromatógrafo de gases. Se realizan medidas cada 5 minutos durante 30 minutos, tras lo cual se varía la temperatura del horno, reduciéndola $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y volviendo a medir durante 30 minutos hasta que la conversión de CO_2 esté por debajo del 5%. Una vez sea inferior al 5% se eleva la temperatura a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 400°C y $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ para comprobar la estabilidad del catalizador. En la figura 8 se muestra a modo de ejemplo el resultado del experimento a temperatura variable empleando el catalizador de NiMg sobre carbón derivado de la celulosa y dopado con urea, con una temperatura de descomposición de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

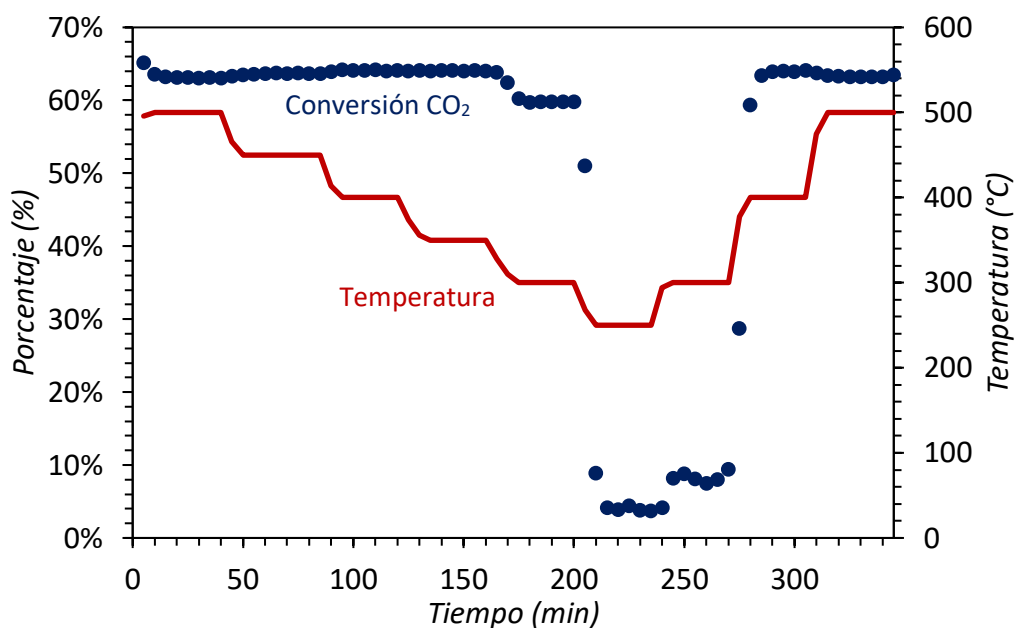


Figura 8. Conversión de CO_2 y evolución de temperatura catalizador vs. tiempo de reacción. Catalizador NiMg/CDC-N, T° descomposición 550°C

Para los experimentos a temperatura fija se procede de la misma manera que para los experimentos a temperatura variable, introduciendo el mismo flujo ($400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 , $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 y $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO_2). Sin embargo, la temperatura se mantiene fija en 325°C durante 8 horas desde el momento en el que se introduce el CO_2 . Estos experimentos se realizan para observar la estabilidad del catalizador y si se desactiva o no, y en caso afirmativo en qué medida lo hace. En la figura 9 se puede observar a modo de ejemplo el resultado de los experimentos a temperatura fija que posteriormente se comentará en profundidad en el apartado de resultados y discusión.

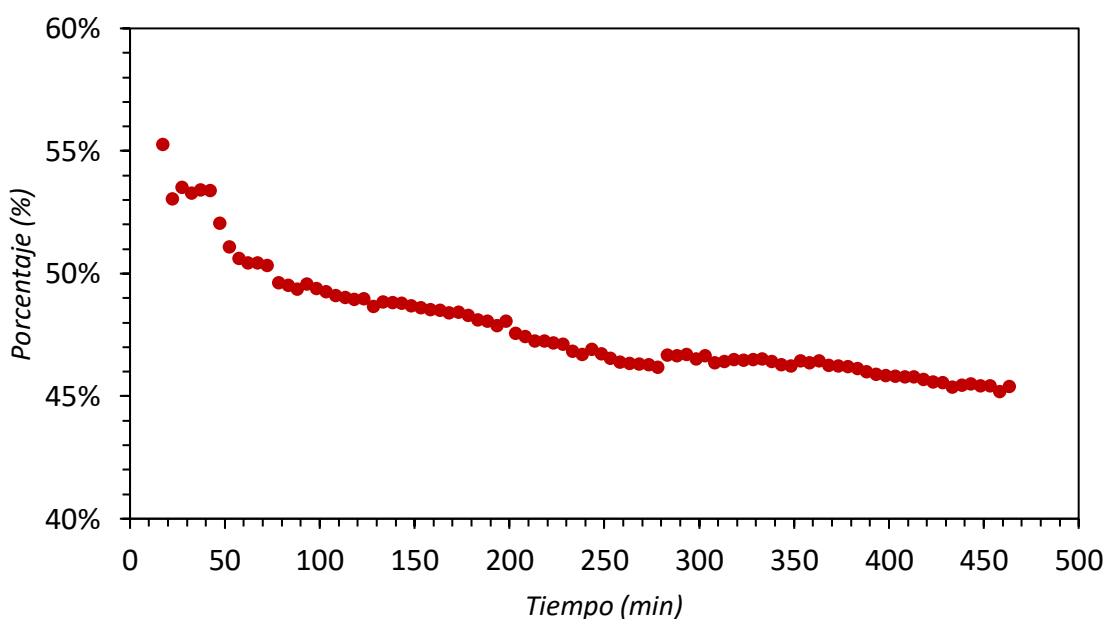


Figura 9. Conversión CO_2 experimento vs. tiempo de reacción. T° de reacción 325°C , Catalizador con Urea, T° de descomposición térmica 600°C .

Por último, los experimentos de composición variable se realizan a una temperatura constante de 325 °C, pero en esta ocasión variando la relación H₂/CO₂ entre 2 y 5,5, manteniendo constante el flujo de H₂ (400 mL·min⁻¹) o bien el flujo de CO₂ (100 mL·min⁻¹) y siempre con un caudal total de 700 mL·min⁻¹ tal como se especifican en la tabla 3 y tabla 4 respectivamente.

Tabla 3. Composición variable con flujo de H₂ constante.

Ratio H ₂ /CO ₂	QCO ₂	QH ₂	QN ₂
2	200	400	100
2,5	160	400	140
3	133	400	167
3,5	114	400	186
4	100	400	200
4,5	89	400	211
5	80	400	220
5,5	73	400	227

Tabla 4. Composición variable con flujo de CO₂ constante.

Ratio H ₂ /CO ₂	QCO ₂	QH ₂	QN ₂
2	100	200	400
2,5	100	250	350
3	100	300	300
3,5	100	350	250
4	100	400	200
4,5	100	450	150
5	100	500	100
5,5	100	550	50

Una vez obtenidos los resultados se han calculado diversos parámetros con la finalidad de determinar cuan optimo es cada catalizador y facilitar la comparación entre los mismos. Los índices calculados han sido: conversión de CO₂, conversión de H₂, selectividad a CH₄, selectividad a CO, rendimiento a CH₄ y productividad. Las fórmulas empleadas para calcular dichos parámetros son las siguientes:

$$(Ec.1): \text{Conversión de } CO_2 = \frac{n_{CO_{2in}} - n_{CO_{2out}}}{n_{CO_{2in}}}$$

$$(Ec.2): \text{Conversión de } H_2 = \frac{n_{H_{2in}} - n_{H_{2out}}}{n_{H_{2in}}}$$

$$(Ec.3): \text{Selectividad } CH_4 = \frac{n_{CH_{4out}}}{n_{CO_{2in}} - n_{CO_{2out}}}$$

$$(Ec.4): \text{Rendimiento a } CH_4 = \frac{n_{CH_{4out}}}{n_{CO_{2in}}}$$

$$(Ec.5): \text{Productividad} = \frac{n_{CH_{4out}}}{g \text{ Ni} \cdot t}$$

Donde *n* son los moles de los diferentes compuestos, “in” hace referencia al flujo de entrada, y “out” hace referencia al flujo de salida.

2.3. Caracterización de los catalizadores

El primer paso para comprender los resultados obtenidos en la fase experimental debe ser comprender las características fisicoquímicas de los catalizadores empleados en el proceso.

Debido a que las condiciones de síntesis de los catalizadores varían, se debe prestar especial atención a la estructura interna de los mismos para poder determinar en qué grado afecta la modificación de cada variable. Para ello se realizan una serie de pruebas analíticas, cuyos fundamentos teóricos se detallarán a continuación y posteriormente en el apartado de resultados y discusión se desglosarán los datos obtenidos para cada técnica.

Las pruebas realizadas son: análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (TGA-aire), difracción por rayos X (XRD), isotermas de adsorción de N_2 , espectroscopía Raman, microscopía electrónica por barrido (SEM), microscopía electrónica por transmisión (TEM) y microscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los resultados de estas técnicas han sido aportados por el grupo GREG del Instituto de Nanociencia de Aragón.

2.3.1. Análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (TGA)

El análisis termogravimétrico se emplea normalmente para determinar la estabilidad de materiales carbonosos. Relacionando la temperatura de descomposición con la pérdida de peso de la muestra, se puede determinar la influencia de la temperatura y la velocidad de calentamiento en la estructura del catalizador, así como la estabilidad de los diferentes catalizadores. [31]

Además, mediante esta técnica se puede calcular el porcentaje de metales (NiO, MgO y CeO) que contiene el catalizador al finalizar la descomposición térmica. Después del tratamiento termogravimétrico únicamente quedan las cenizas y los metales oxidados, por lo que empleando el peso inicial y final se puede calcular el porcentaje en el que están presentes dentro del catalizador [32] [33].

Esta técnica se llevó a cabo empleando un equipo TGA/SDTA 851e, de Mettler Toledo.

2.3.2. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD en adelante) es una técnica que permite determinar la estructura cristalina del catalizador caracterizado. Debido a que cada compuesto cristalino presenta un patrón único de difracción de los rayos X, se puede determinar mediante esta técnica los sólidos que componen la muestra analizada [21].

Los patrones de difracción de los diferentes materiales vienen recogidos en la base de datos cristalográfica llamada *The Powder Diffraction File* [34]. Empleando los patrones recogidos en la página junto con el patrón que se obtienen a partir del análisis de cada muestra se puede conocer la composición cristalina de los catalizadores sintetizados. En la figura 10 se muestra a modo de ejemplo el patrón de difracción del Ni.

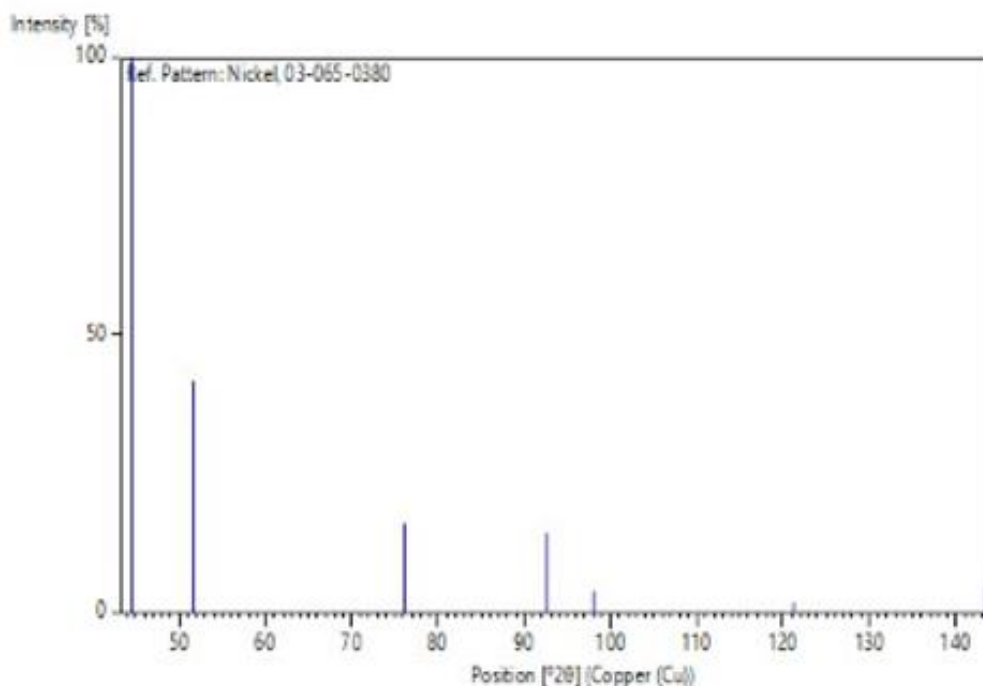


Figura 10. Patrón de difracción de rayos X del Ni.

Además de la composición, esta técnica nos permite conocer el tamaño de las partículas de los diferentes cristales presentes en los catalizadores. Para ello se emplea la ecuación de Scherrer (Ec.6), junto con los datos obtenidos de los diferentes análisis como por ejemplo la intensidad de los picos o su anchura [35].

$$(Ec.6): dp = \frac{K\lambda}{FWHM \cdot \cos\theta}$$

Donde dp es el diámetro de partícula, K es una constante (para cristalitas esféricas su valor es de 0,94), λ es la radiación de la longitud de onda que varía en función del cátodo empleado en el análisis (el cátodo empleado está compuesto de cobre y su λ corresponde a 0,15418 nm), $FWHM$ corresponde a la anchura del pico al valor medio de intensidad y ϑ es la inclinación de la incidencia del rayo [35].

Esta técnica se ha llevado a cabo empleando un equipo D-Max Rigaku, provisto de un ánodo rotatorio de Cu.

2.3.3. Isotermas de adsorción de N₂

Además de la composición, el tamaño de las partículas y la estabilidad de los catalizadores debe prestarse atención en la estructura porosa de los mismos, ya que los catalizadores al tener una base de carbón derivado de la celulosa, presentarán una estructura porosa. Además, en función de la configuración que muestren, poseerán una superficie específica u otra. La superficie específica se puede definir como la superficie que presenta un sólido por unidad de masa.

Para calcular la superficie específica que presenta un catalizador se emplea la técnica de adsorción-desorción de N₂. Esta técnica consiste en medir la cantidad adsorbida de un gas

(adsorbato) sobre un sólido (adsorbente) a una presión relativa en condiciones isotermas. La representación de esta interacción recibe el nombre de isoterma de adsorción, y a partir de la misma se pueden calcular la superficie específica, el volumen total de los poros y el volumen de microporos [21].

En este caso, el equipo empleado para la obtención de datos en esta técnica ha sido el equipo ASAP 2020 Physisorption, distribuido por Micromeritics.

2.3.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica comúnmente utilizada debido a la gran información estructural que aporta sobre los materiales carbonosos, a partir de la cual se puede conocer la composición del material y permite diferenciar las especies de carbono presentes en la muestra analizada.

Esta técnica consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de luz monocromático con una longitud de onda comprendida entre el ultravioleta y el infrarrojo. Una vez que el haz de luz incide, los fotones pueden verse dispersados por la interacción con la muestra. De este modo, la dispersión puede ser elástica Rayleigh, cuya dispersión tiene la misma frecuencia que el haz incidente, o inelástica Raman, cuya dispersión presenta una variación en la frecuencia debido a las capas que presentan imperfecciones o defectos estructurales [21].

De este modo lo que se obtiene de la espectroscopía Raman son una serie de gráficos (en este caso se adjunta el obtenido para el catalizador compuesto por Ni-Mg dopado con urea descompuesto a 550 °C en la figura 11). Normalmente los gráficos obtenidos presentan 3 picos, el primer pico corresponde a la banda D, el segundo pico corresponde a la banda G y el tercer pico corresponde a la banda 2D. La intensidad de la banda 2D muestra las especies de carbono presentes en la muestra. El valor obtenido al realizar el cociente entre la intensidad de la banda G y la intensidad de la banda D (I_G/I_D) muestra el grado de desorden e imperfecciones que presenta el catalizador, de modo que cuanto menor sea este índice más imperfecciones estructurales presentará el catalizador [36] [37].

Estos espectros se han obtenido empleando un microscopio confocal Raman Alpha 300 R, comercializado por WiTec.

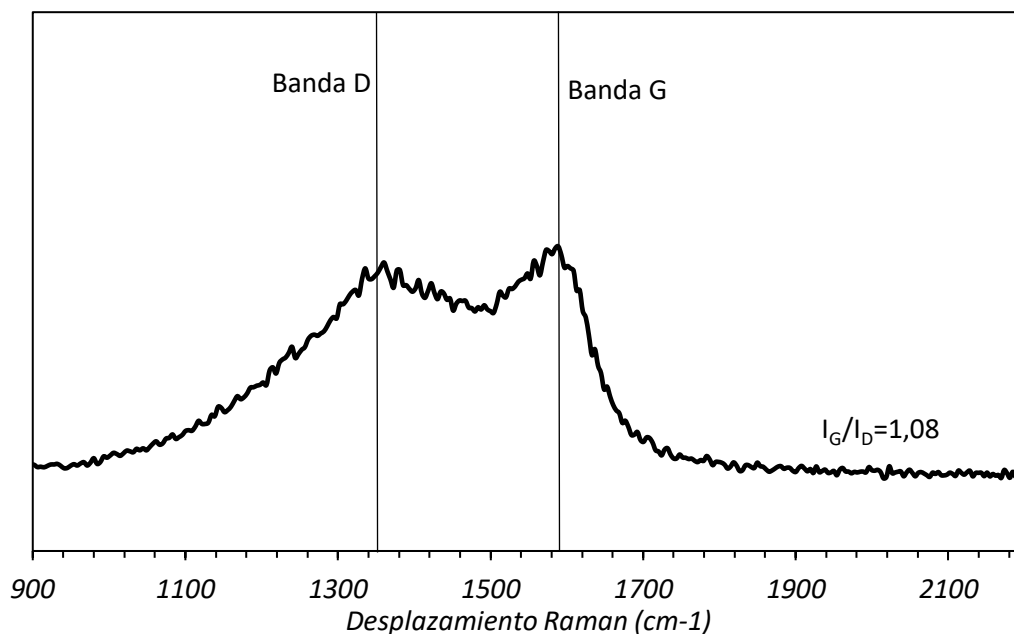


Figura 11. Resultado de la espectroscopía Raman, catalizador dopado con urea Tª descomposición térmica: 550 °C.

2.3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido también conocida por sus siglas en inglés SEM (Scanning Electron Microscope) es una técnica empleada para obtener imágenes con alta resolución a escalas nanométricas (entre 3 y 100 μm en el caso de este trabajo).

Los catalizadores dopados con urea se han analizado mediante esta técnica para observar las posibles diferencias estructurales causadas por la variación de la temperatura en la síntesis de los mismos.

Esta técnica de microscopía emplea un haz de electrones en vez de un haz de luz para realizar el análisis. El haz de electrones incide sobre la superficie de la muestra y se recogen posteriormente con una serie de detectores incorporados en el microscopio, el cual puede definir mediante las interacciones que se produce con la muestra, texturas, relieves o detalles a una escala nanométrica [38].

Estas imágenes fueron tomadas en un equipo Inspect F50, desarrollado por FEI Company. En la figura 12 se presenta a modo de ejemplo una imagen obtenida mediante este método.

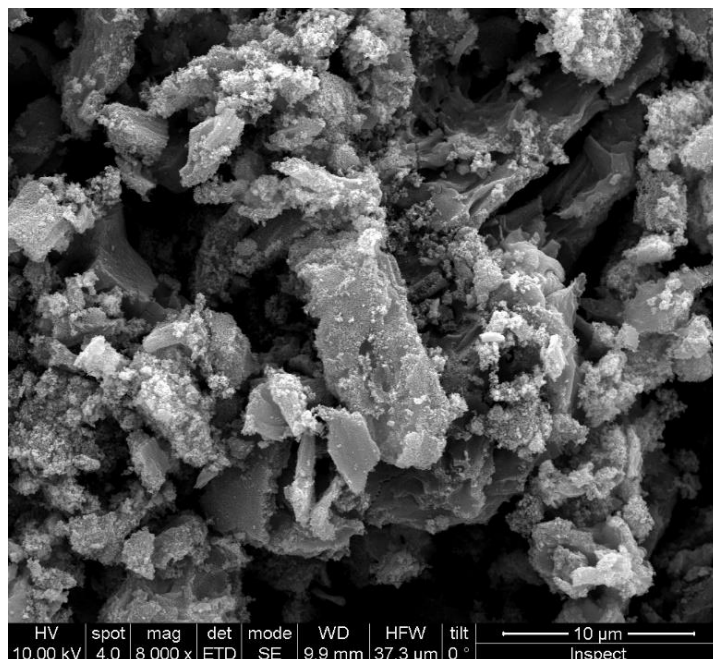


Figura 12. Imagen SEM del catalizador NiMg/CDC-N, Tª descomposición térmica: 600 °C.

2.3.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión o TEM (Transmission Electron Microscopy) es una técnica empleada para recopilar información sobre la disposición cristalina de los diferentes catalizadores.

Este equipo emplea un haz de electrones para irradiar la muestra (que debe ser de un grosor reducido para aumentar la calidad de las imágenes obtenidas) lo cual provoca una cadena de interacciones y que produce una serie de fenómenos físicos [39]. Los electrones inciden en la muestra y los que consiguen atravesar la muestra forman una imagen de electrones que, posteriormente, se convierte en una imagen visual empleando sistemas incorporados en el microscopio [40].

Además, esta técnica se puede emplear para determinar la distribución de los tamaños de partículas de la muestra, así como el diámetro medio, realizando un conteo y empleando la ecuación 7.

$$(Ec.7): \overline{d_p} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^a}{\sum n_i \cdot d_i^2}$$

Donde $\overline{d_p}$ es el diámetro medio de partícula y n_i el número de partículas de diámetro d_i . Además, se ha calculado la desviación estándar de los conjuntos de datos empleados para calcular estos diámetros medios de partícula mediante la ecuación 8.

$$(Ec.8): D.E. = \sqrt{\frac{\sum |x - \mu|^2}{N}}$$

Donde D.E. es la desviación estándar, x es un valor del conjunto de datos, μ es la media del conjunto de datos y N es el número de datos.

El conteo se ha realizado utilizando el programa informático ScopePhoto, mediante el cual se ha procedido a la medición de al menos 500 partículas de cada catalizador analizado para

obtener posteriormente un histograma con la distribución de los diámetros medidos y el diámetro medio de partícula de los catalizadores. En la figura 13 se muestra un ejemplo de imagen obtenida por el método TEM.

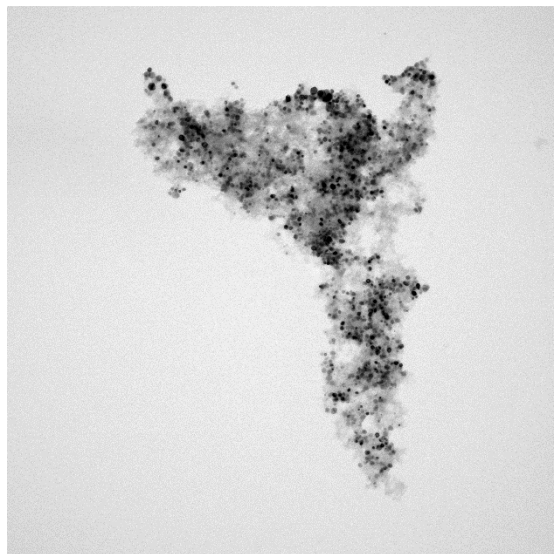


Figura 13. Imagen TEM del catalizador NiMg/CDC-N, Tª descomposición térmica: 600 °C.

2.3.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X o XPS por sus siglas en inglés (X-Ray Photoelectron spectroscopy) es una técnica empleada para conocer la composición química superficial de los materiales, hasta 10 nm de profundidad. Mediante esta técnica se puede conocer la composición superficial de un material tanto cualitativa como cuantitativamente, permitiendo conocer las especies elementales presentes e incluso el estado químico de cada elemento presente estudiado [41].

Esta técnica emplea un haz de rayos X para estimular los átomos de los elementos presentes en la superficie del catalizador. El fotoelectrón emitido hacia la muestra tiene una energía $h\nu$ y sale con una energía cinética E_k . Si se considera que la energía de enlace de los electrones de los átomos de la muestra es E_b , se puede relacionar esta energía cinética con la energía de los electrones mediante la ecuación 9 [21][42].

$$(Ec.9): E_b = h\nu - E_k$$

De esta manera, midiendo la energía de los fotoelectrones emitidos se puede determinar la composición y el estado de oxidación de las especies presentes en la superficie de los catalizadores caracterizados. Esta técnica únicamente proporciona información sobre la superficie de los catalizadores ya que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte [21].

Los espectros XPS fueron obtenidos en el espectrómetro AxisULTRA, de la casa comercial Kratos. El equipo cuenta con una fuente de rayos X Mg K α , de 1253,6 eV.

3. Resultados y Discusión

Una vez terminada la síntesis y realizados los ensayos de hidrogenación de CO₂ utilizando los catalizadores preparados y caracterizados previamente, se procede a la discusión de resultados.

3.1. Efecto de la adición de urea a catalizadores Ni-Mg/CDC

Como se ha comentado anteriormente, la síntesis de catalizadores para hidrogenación de CO₂ es una técnica que ya se ha empleado. El grupo CREG del Instituto de Nanociencia de Aragón había sintetizado catalizadores a base de carbón derivado de la celulosa con Ni y Mg como centros activos por lo que facilitaron los datos experimentales obtenidos para poder comparar la influencia del dopaje con nitrógeno mediante urea en los catalizadores.

De este modo, se ha procedido a la comparación de los resultados obtenidos tras la caracterización de los catalizadores dopados con urea con los resultados obtenidos para los catalizadores análogos, así como los resultados obtenidos en la fase de hidrogenación de CO₂.

Los catalizadores comparados son:

- NiMg/CDC, T^a de descomposición a 600 °C
- NiMg/CDC-N, T^a de descomposición a 600 °C

Se emplean los catalizadores sintetizados a esta temperatura debido a que los catalizadores desarrollados por el grupo CREG, sin adición de urea, presentaban los resultados óptimos a esa temperatura de descomposición térmica.

3.1.1. Resultados de caracterización

En primer lugar, se compararán los resultados de la caracterización de los catalizadores.

3.1.1.1. *Análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (TGA)*

Como ya se ha comentado, con esta técnica se pretende determinar la estabilidad de los catalizadores, así como su composición. Mediante el análisis termogravimétrico se obtiene la figura 14 en la que se puede observar la comparación entre ambos catalizadores.

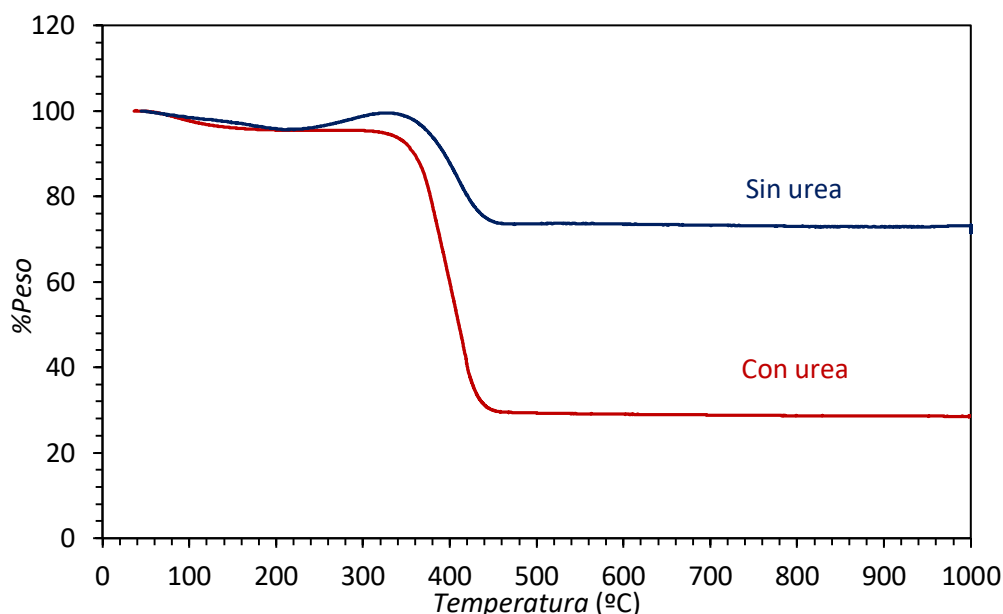


Figura 14. Resultados análisis termogravimétrico, catalizador con urea y catalizador sin urea, T^a descomposición térmica 600 °C.

En la figura 14 se puede observar como el catalizador sin urea presenta una estabilidad mayor, es decir, la pérdida de masa comienza a una temperatura más elevada, aproximadamente a los 370 °C frente a los 340 °C que necesita el catalizador con urea para disminuir su peso.

Además de la estabilidad los resultados de termogravimetría permiten calcular la composición de los catalizadores. Los resultados están reflejados en la tabla 5.

Tabla 5. Composición, catalizador con urea y catalizador sin urea, T^a descomposición térmica 600 °C.

Composición (%)		
600°C	Con Urea	Sin Urea
Níquel	13,8	36,6
Magnesio	5,7	15,1
Carbón biomorfo	80,5	48,3

Como era de esperar, debido al método de síntesis, la cantidad de Ni y Mg final es mayor que la teórica inicial (tabla 1) a causa de la formación de vapores y líquidos orgánicos que se eliminan durante la descomposición térmica de la celulosa.

Además, en la tabla 5 se puede observar que el porcentaje de metales (Ni, Mg) es mucho mayor en el catalizador sin urea. Esto se debe a que, en la fase de síntesis, la urea influye en la descomposición térmica del catalizador, reaccionando posiblemente con la celulosa formando especies de N que pueden funcionalizar el soporte. De este modo los catalizadores con urea tienen una pérdida porcentual de peso mayor que los catalizadores sin urea durante el análisis termogravimétrico.

Por lo tanto, la urea aumenta el porcentaje de carbón biomorfo presente en el catalizador al variar la descomposición térmica en la fase de síntesis.

3.1.1.2. Difracción de rayos X (XRD)

Los resultados de la difracción de rayos X se emplean para determinar las especies cristalinas presentes en la muestra y el tamaño medio de partícula que estas especies presentan. En la figura 15 se presentan los espectros obtenidos de ambos catalizadores.

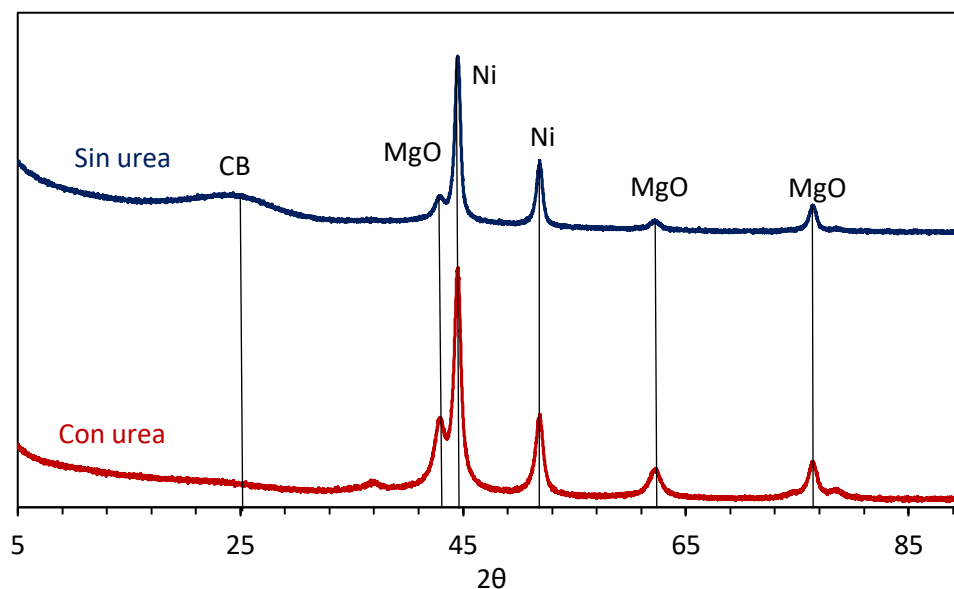


Figura 15. Patrones obtenidos de la difracción de rayos X, catalizador con urea y catalizador sin urea, Tª descomposición térmica 600 °C.

Los picos que se observan en los difractogramas son los correspondientes a los patrones de difracción del Ni metálico y del MgO. Además, en el caso del catalizador sin urea puede observarse un pico a un valor de 2θ de aproximadamente 24° , atribuido al carbón que forma el material carbonoso y que en el caso del catalizador sin urea se encuentra más grafitizado.

Todas las especies tienen varios ángulos 2θ en los que presentan intensidades diferentes, sin embargo, para la medición de los tamaños medios de partículas se emplean los datos correspondientes a los picos con mayor intensidad.

Para los cálculos se emplea la ecuación 6, previamente explicada en el apartado de material y métodos, obteniendo los tamaños de partícula reflejados en la tabla 6.

Tabla 6. Tamaño medio de partícula, catalizador con urea y catalizador sin urea, Tª descomposición térmica 600 °C.

Tamaño de partícula (nm)		
600°C	Con Urea	Sin Urea
Ni	19,6	16,6
MgO	9,1	8,8

Lo que se observa en los resultados es que el tamaño medio de las partículas del catalizador con urea es ligeramente mayor, tanto las del Ni metálico como las del MgO.

3.1.1.3. Isotermas de adsorción de N_2

Los resultados proporcionados por este análisis se pueden observar en la tabla 7.

Tabla 7. Resultados isotermos de adsorción, catalizador con urea y catalizador sin urea, T^a descomposición térmica 600 °C.

	Catalizador con Urea	Catalizador sin urea
Superficie BET (m^2/g)	357	228
Volumen total de poros (cm^3/g)	0,468	0,556
Volumen de microporos (cm^3/g)	0,163	0,116
Porcentaje de microporos (%)	34,8	20,7

Como se puede observar, la adición de urea proporciona una superficie BET significativamente superior en el catalizador. Además, el volumen de microporos también aumenta, aunque el nivel total de los poros sea inferior.

3.1.1.4. Espectroscopía Raman

Como ya se ha explicado anteriormente en el apartado de la metodología, la espectroscopía Raman facilita datos sobre la estructura y las características del soporte carbonoso formado. En el caso de los catalizadores estudiados en este trabajo, los espectros obtenidos con la técnica presentan la banda G, la cual se sitúa a unos 1590 cm^{-1} y aporta información acerca del grado de grafitización del material carbonoso y la banda D, la cual se sitúa en torno a 1350 cm^{-1} y es indicativa del número de defectos presentes en la estructura carbonosa.

Los datos del espectro de Raman obtenidos de los catalizadores se exponen en la figura 16.

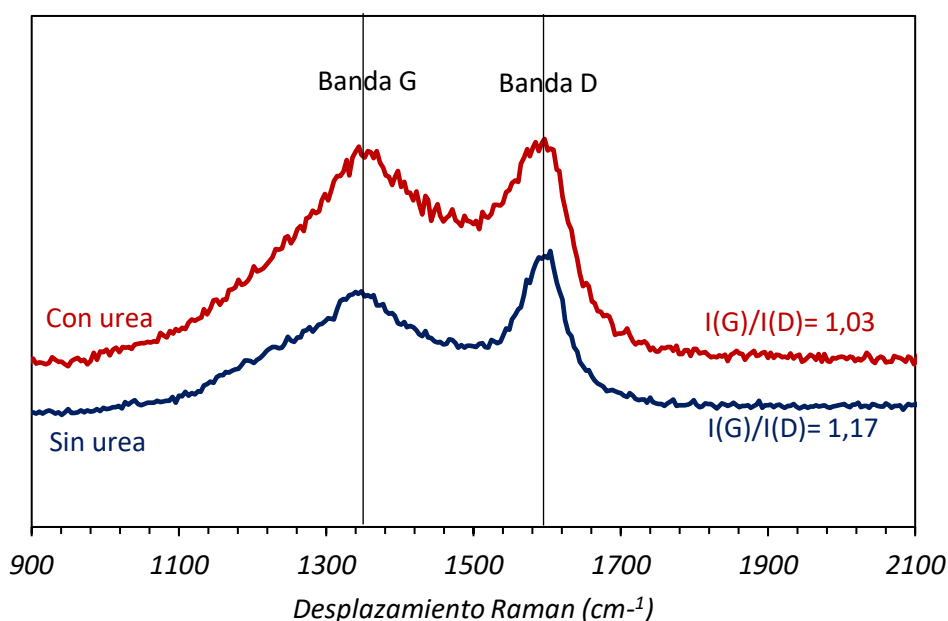


Figura 16. Espectro Raman catalizador con y sin urea, T^a descomposición térmica 600 °C.

Como se puede observar en los índices calculados realizando el cociente I_G/I_D , el catalizador dopado con urea presenta un índice menor, lo que implica que el grado de grafitización del soporte carbonoso es menor y mayor el número de defectos en el catalizador sin urea, corroborando los resultados observados en XRD.

3.1.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con la técnica de microscopía electrónica de barrido se obtienen resultados en forma de imagen, por lo tanto, las comparaciones que se realizaron de ambos catalizadores son únicamente cualitativas ya que no se disponen de datos numéricos para poder realizar más cotejos. De esta manera se adjuntan dos figuras compuestas por tres imágenes cada una, con diferentes tamaños de resolución. En la figura 17 aparecen las imágenes obtenidas del catalizador dopado con urea, mientras que en la figura 18 se pueden apreciar las imágenes obtenidas del catalizador original sin urea.

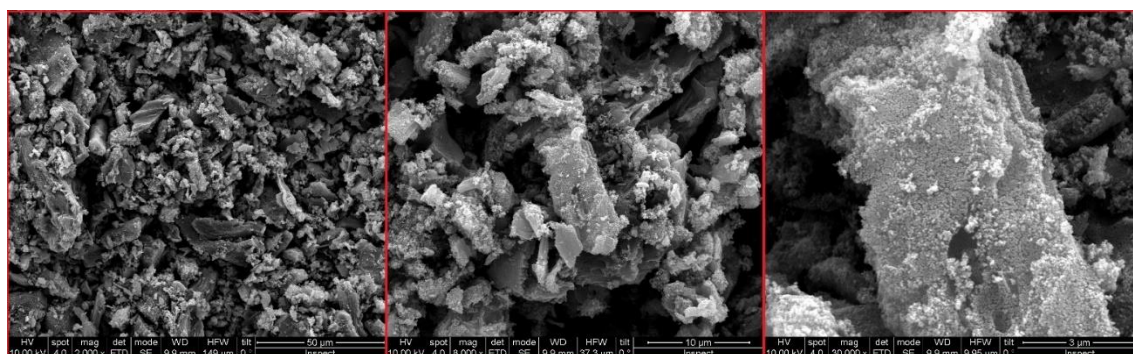


Figura 17. Imágenes SEM catalizador dopado con urea T^a descomposición térmica 600 °C.

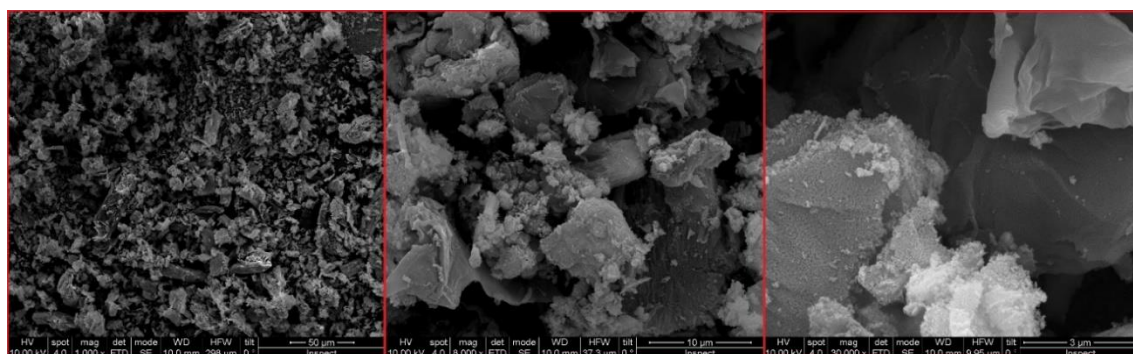


Figura 18. Imágenes SEM catalizador dopado con urea, T^a descomposición térmica 600 °C.

Las imágenes SEM permiten observar la morfología del soporte carbonoso formado durante la síntesis de los catalizadores. El catalizador con urea parece presentar un mayor número de huecos en su estructura, lo que produce un aumento en la porosidad del catalizador, en consonancia con los resultados obtenidos con las isotermas de adsorción de N_2 y de Raman.

Además, en las imágenes pueden observarse las partículas metálicas formadas tras la síntesis del catalizador.

3.1.1.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión permiten estudiar la microestructura de los catalizadores. Además, los datos obtenidos permiten calcular el tamaño medio de las partículas que forman el catalizador, así como la distribución de los tamaños medidos en un histograma.

En primer lugar, se deben analizar las imágenes obtenidas del TEM, tanto del catalizador dopado con urea como del que no se le ha añadido.

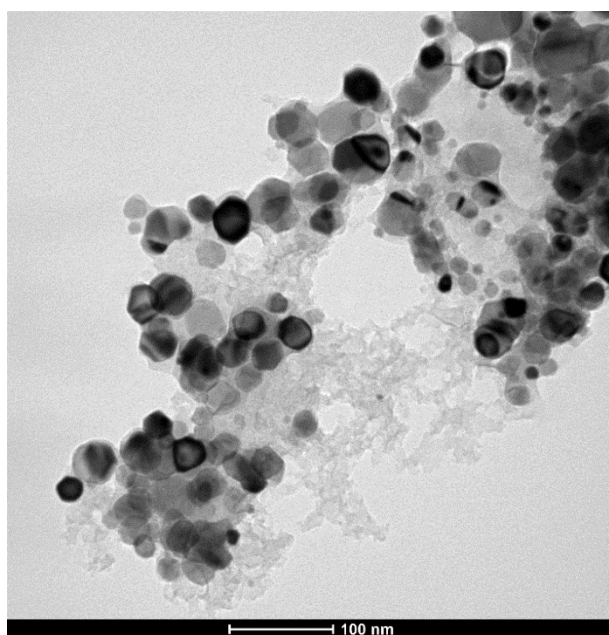


Figura 19. Imagen TEM, catalizador dopado con urea, T^a de descomposición 600 °C.

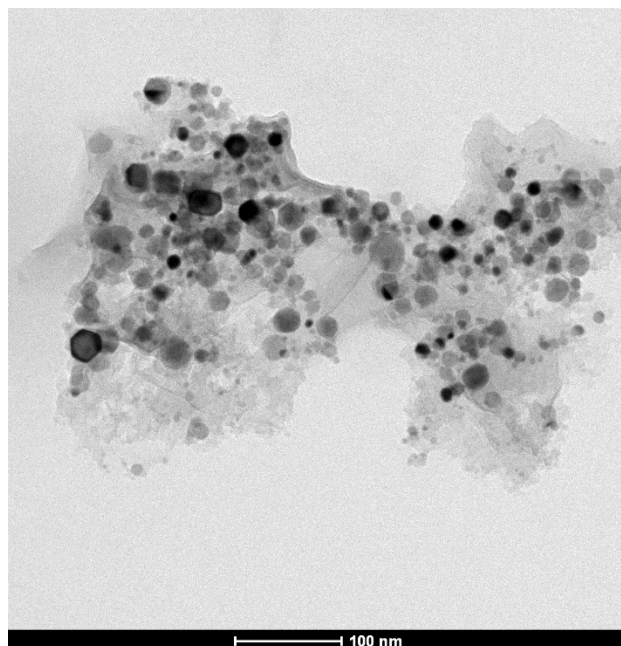


Figura 20. Imagen TEM, catalizador sin urea, Tª de descomposición 600 °C.

Comparando la figura 19 y la figura 20 se puede observar que el catalizador dopado con urea tiene un tamaño de partícula visiblemente mayor que el catalizador sin urea, aunque posteriormente se confirmará mediante la elaboración de los histogramas correspondientes.

En la figura 20 se puede observar el histograma obtenido a partir de los datos procedentes del catalizador dopado con urea. En el histograma se puede apreciar una distribución monomodal de las partículas ancha. Además, el diámetro medio de las partículas medidas empleando la ecuación 7 descrita en el apartado 2.3.6. es de $33,1 \pm 18,92$ nm.

En la figura 21 se puede observar el histograma obtenido a partir de las mediciones realizadas en el catalizador sin urea. Se puede apreciar que el histograma muestra una distribución del tamaño de partícula del catalizador más estrecha que para el catalizador con urea, ya que no se observan partículas de diámetro mayor a 40 nm. El tamaño medio de partícula obtenido empleando la ecuación 7 descrita en el apartado 2.3.6. es de $19,54 \pm 6,57$ nm.

$$(Ec.7): \overline{d_p} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^a}{\sum n_i \cdot d_i^2}$$

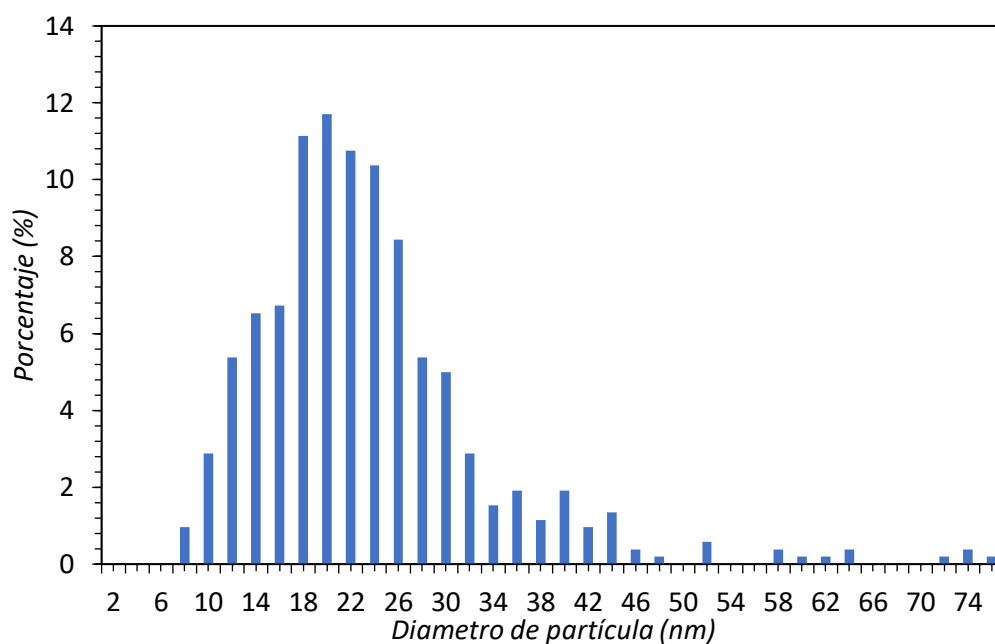


Figura 21. Distribución del tamaño de partícula catalizador con urea, T^a descomposición térmica 600 °C.

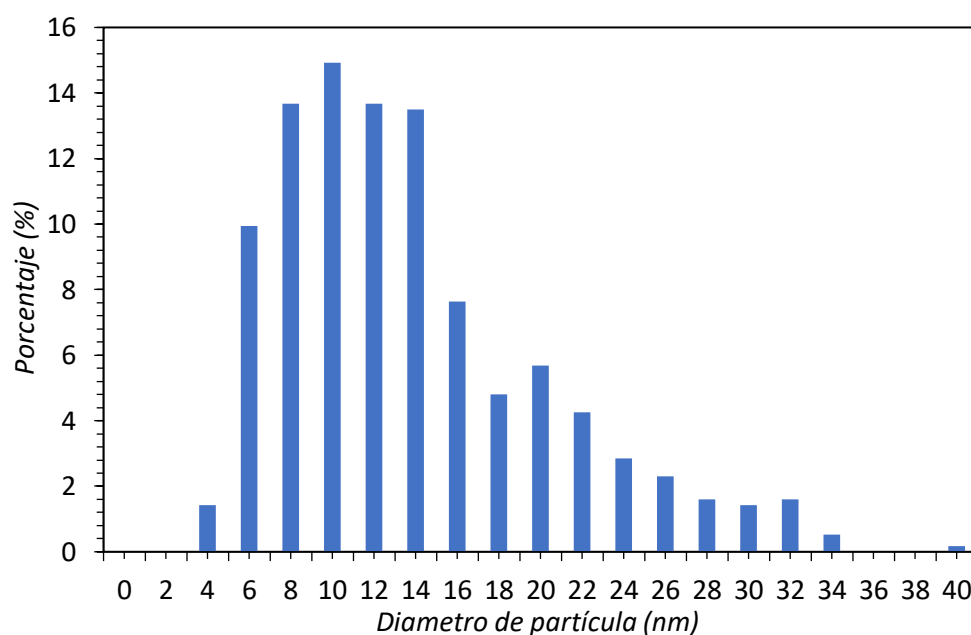


Figura 22. Distribución del tamaño de partícula catalizador sin urea, T^a descomposición térmica 600 °C.

Con estos datos se puede corroborar lo observado en el apartado 3.1.1.2. donde se observaba por difracción de rayos X que el tamaño medio de partícula del catalizador sin urea era menor que el tamaño medio de partícula del catalizador dopado con urea. Además, se puede deducir observando las desviaciones estándar de ambos catalizadores que el catalizador dopado con urea presenta partículas de tamaño más variado que el catalizador sin dopar.

Es decir, aunque la adición de urea en el catalizador ha aumentado la superficie específica, el tamaño de partícula conseguido también ha aumentado, lo que indica un cambio en la interacción metal-soporte debido a la adición de especies de N.

3.1.1.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Como se ha comentado anteriormente, mediante esta técnica se compararán las composiciones superficiales de los catalizadores con y sin urea, así como los estados químicos en los que se encuentra cada elemento. Los resultados de esta técnica analítica se han recogido en la tabla 8.

Tabla 8. Porcentajes atómicos obtenidos a partir del espectro XPS de catalizador con y sin urea, Tª de descomposición 600 °C.

	Ni 2p	Mg 2s	C 1s	C+N	O 1s	N 1s	Ni/Mg
Con urea	855,8 eV	89,1 eV	285,0 eV	75.5	531,5 eV	400,9 eV	0,2
	1,30%	7,60%	70,30%		15,60%	5,20%	
Sin Urea	855,8 eV	89,1eV	285,0 eV	54,67	531,5 eV	-	0,2
	5,83%	12,56%	54,67%		26,94%	-	

Como se puede observar en la tabla 8, el catalizador dopado previamente con urea presenta en su superficie un 5,2% de nitrógeno, confirmando de esta manera que la adición de urea tiene efecto sobre el catalizador resultante y el N se queda retenido en la superficie del CDC.

Además, se puede observar como el porcentaje de metales presentes en superficie es menor para el catalizador dopado con urea. Otro punto para resaltar es que el Ni y el Mg observados difieren de la composición inicial obtenida en los análisis termogravimétricos en atmosfera oxidante, habiendo disminuido considerablemente. Esto puede ser debido a que, a estas temperaturas de síntesis, las partículas de Ni hayan sinterizado y aumentado de tamaño, dejando una cantidad de átomos expuestos menor.

Por último, se debe destacar que, la proporción de Ni/Mg ha variado en igual medida en ambos catalizadores, siendo inicialmente este cociente 1, tras la descomposición térmica la proporción se ha quedado en 0,2 tanto para el catalizador dopado con urea como para el catalizador sin dopar. Es decir, el Mg ha segregado mayoritariamente hacia la superficie de los catalizadores, enriqueciendo esta en Mg y disminuyendo la relación atómica nominal.

3.1.2. Resultados de reacción

Una vez comentada la caracterización de los catalizadores se procede a la exposición de los resultados obtenidos en el proceso de reacción. Este proceso se ha explicado en el apartado 2.2.2., y se van a comparar los resultados obtenidos en los catalizadores comentados anteriormente con Ni y Mg sobre carbón derivado de la celulosa sintetizados a 600 °C cuya diferencia de síntesis es la adición de urea.

Posteriormente se cotejarán los resultados obtenidos de los experimentos realizados a una temperatura fija, para observar las diferencias en la desactivación (si la hay) de los catalizadores y comparar su comportamiento a lo largo del tiempo en condiciones iguales, así como su estabilidad.

3.1.2.1. Efecto de la adición de urea

Primero se compararán los datos obtenidos de los experimentos realizados a temperatura variable, comentando las diferencias de conversión de CO₂, selectividad a CH₄,

rendimiento a CH_4 y productividad de cada catalizador para conocer la actividad catalítica que presenta cada uno.

Conversión de CO_2

La conversión de CO_2 se calcula empleado la ecuación 1 explicada en el apartado 2.2.2.2., plasmando los datos junto con los datos de equilibrio termodinámico en la figura 23.

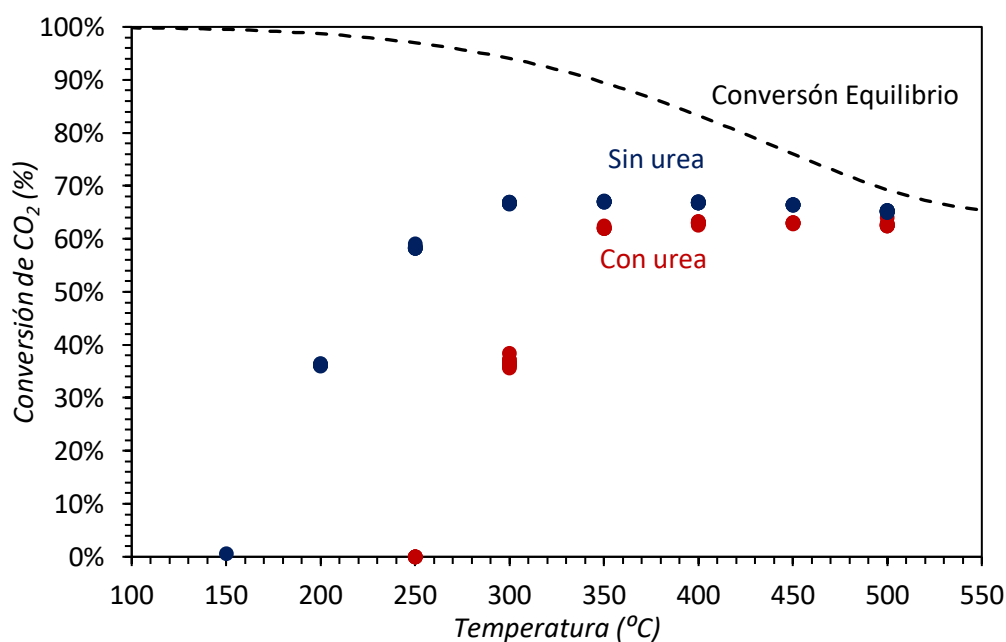


Figura 23. Conversión de CO_2 catalizadores con y sin urea, experimento a temperatura variable. T^a de descomposición 600 °C.

En la figura 23 se puede observar que los dos catalizadores muestran similar comportamiento, aumentando la conversión de CO_2 al aumentar la temperatura de reacción hasta unos 300-350 °C, momento en el que la velocidad de reacción se mantiene debido al efecto de acercamiento al equilibrio termodinámico. Además, se puede apreciar que el catalizador dopado con urea presenta una conversión de CO_2 menor que el catalizador sin urea, sobre todo a bajas temperaturas de reacción, alcanzando la conversión máxima a los 350 °C con un valor de 63% y manteniéndose prácticamente constante hasta los 500 °C. El catalizador con urea tiene un 4% menos de conversión a los 350 °C en comparación con el catalizador sin urea añadida, y 2% menos a los 500 °C. Sin embargo, el catalizador sin dopar presenta una tendencia decreciente, disminuyendo la conversión un 2% entre los 300 °C y los 500 °C. También es notable la temperatura mínima de actividad de los catalizadores, ya que el catalizador sin urea presenta actividad a partir de los 200 °C, mientras que el catalizador dopado no es activo hasta los 300 °C.

Selectividad a CH_4

La selectividad a CH_4 se calcula empleando la ecuación 3 definida en el apartado 2.2.2.2., y los datos obtenidos junto con los datos de equilibrio termodinámicos se han plasmado en la figura 24.

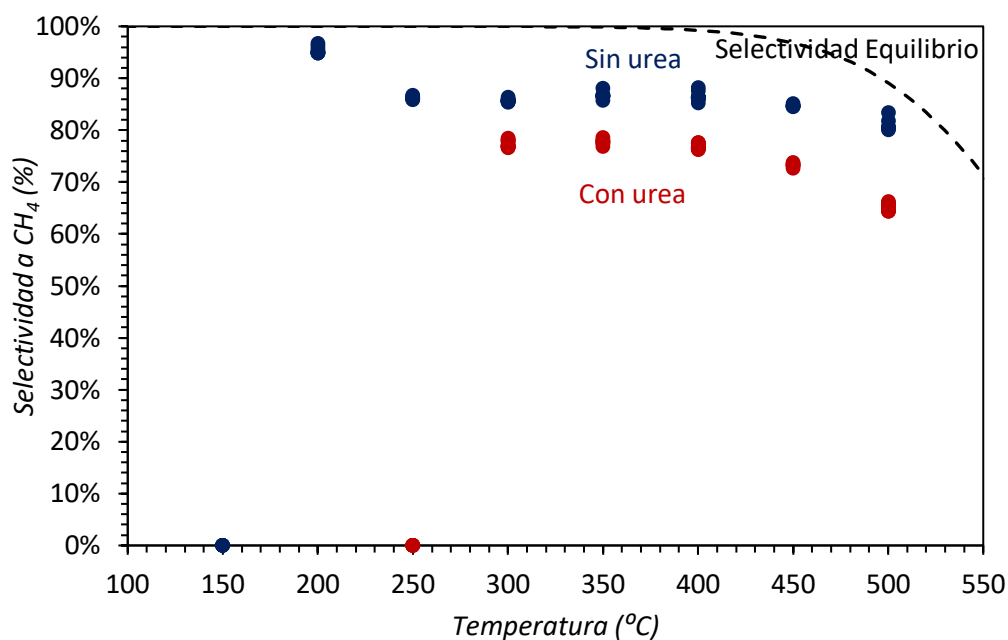


Figura 24. Selectividad a CH₄ catalizadores con y sin urea, experimento a temperatura variable.

Los datos plasmados en la figura 24 muestran cómo la selectividad del catalizador dopado con urea es menor en todo el rango de temperaturas de reacción estudiado, presentando una diferencia de 8% entre los 300 °C y 400 °C, aumentando a 12% a los 450 °C y 15% a los 500 °C. Los catalizadores muestran sus valores óptimos de selectividad a 200 °C y 350 °C (96% y 79% para el catalizador sin y con urea respectivamente), al igual que ocurría con la conversión, siendo pues esa temperatura de reacción la de mayor actividad y selectividad. La selectividad del catalizador sin dopar tiene un valor máximo de selectividad en los 200 °C debido a que la reacción es exotérmica y se ve favorecida a bajas temperaturas.

Rendimiento a CH₄

Los datos de rendimiento se han obtenido empleando la ecuación 4 definida anteriormente en el apartado 2.2.2.2. y se han plasmado junto con los datos del equilibrio termodinámico en la figura 25.

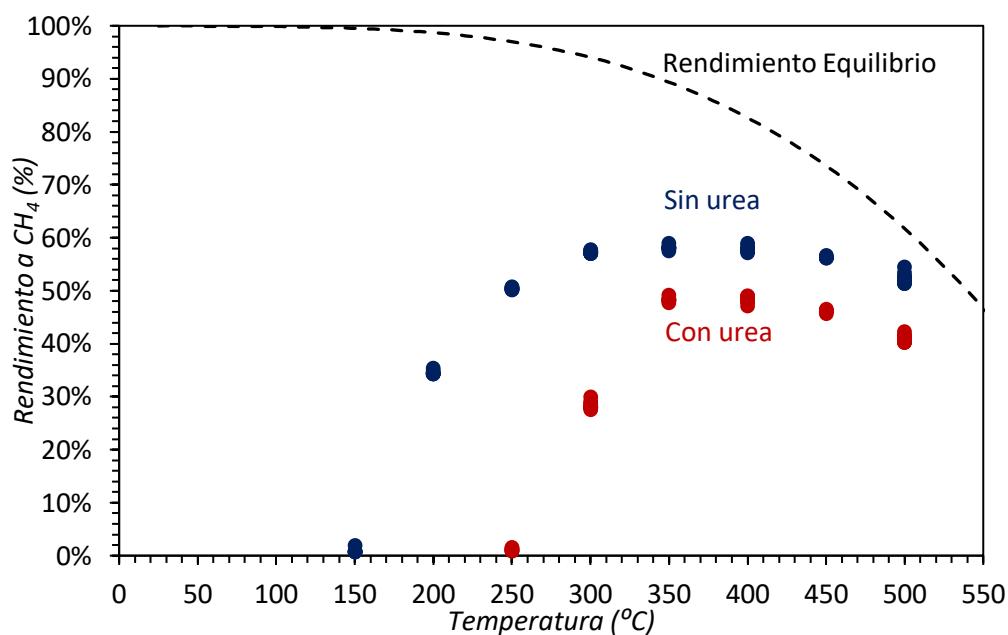


Figura 25. Rendimiento a CH₄ catalizadores con y sin urea, experimento a temperatura variable. T^a de descomposición 600 °C

Las tendencias observadas en el rendimiento de ambos catalizadores son similares a las tendencias observadas en los datos de selectividad y conversión, ya que, otra manera de calcular el rendimiento puede ser realizando la multiplicación de la conversión por la selectividad. Como ya se comentaba en el apartado anterior los catalizadores muestran un rendimiento óptimo a una temperatura de reacción de 350 °C con un valor de 49% para el catalizador dopado con urea y un valor de 58% para el catalizador sin urea.

De este modo se puede observar en la figura 25 que el rendimiento del catalizador dopado con urea es menor en todas las temperaturas de reacción, al igual que la actividad del catalizador sin urea se mantiene a temperaturas menores que el catalizador dopado.

Productividad

En la figura 26 están plasmados los datos obtenidos al emplear la ecuación 5, correspondiente a la productividad del catalizador y explicada en el apartado 2.2.2.2.

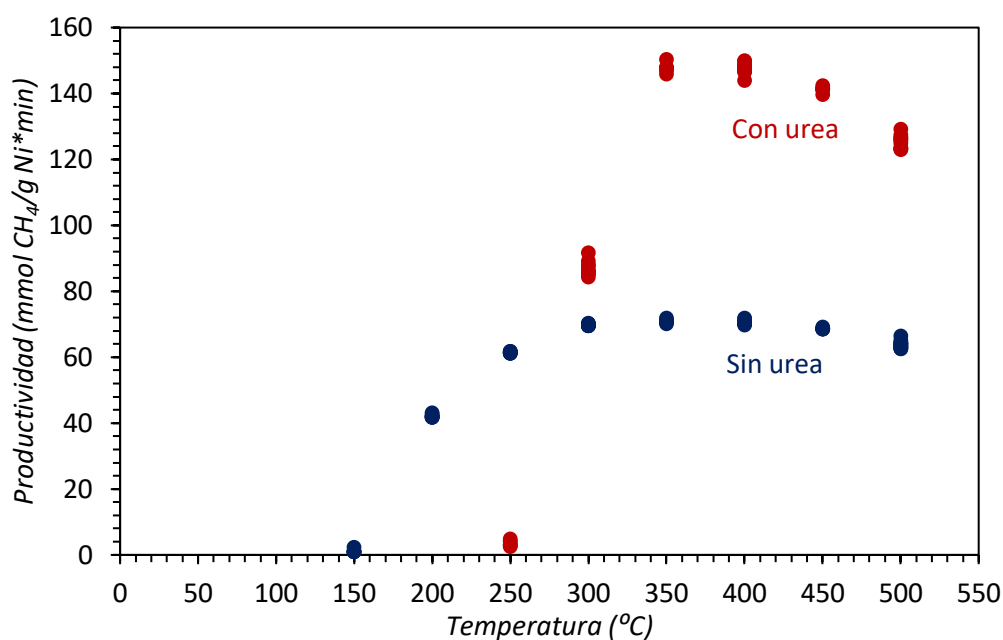


Figura 26. Productividad catalizadores con y sin urea, experimento a temperatura variable. T^a de descomposición 600 °C

En este caso se observa una tendencia diferente a las gráficas anteriores, ya que el catalizador dopado con urea presenta una productividad mucho más elevada que el catalizador sin urea, obteniendo 147,57 mmol de CH₄/g Ni*min a la temperatura de reacción óptima (350 °C) frente a los 70,24 mmol de CH₄/g Ni*min obtenidos con el catalizador sin dopar con urea. Esto es debido a que el catalizador dopado presenta una cantidad de Ni inferior al catalizador sin dopar. Tal como se especifica en los resultados de los análisis termogravimétricos, el catalizador dopado con urea tiene un 14,6% de Ni, mientras que el catalizador sin dopar presenta un 36,6%.

De este modo los mmol de CH₄ que se producen por g de Ni presente en el catalizador es mucho mayor en el catalizador dopado.

3.1.2.2. Estabilidad catalítica

Con el objetivo de analizar la estabilidad de los catalizadores, se realizaron test catalíticos durante 8h a una temperatura de reacción constante de 325 °C y realizando mediciones periódicas cada 5 minutos, (proceso explicado en el apartado 2.2.2.).

Conversión de CO₂

Los datos obtenidos de la conversión de CO₂ se han plasmado en la figura 27.

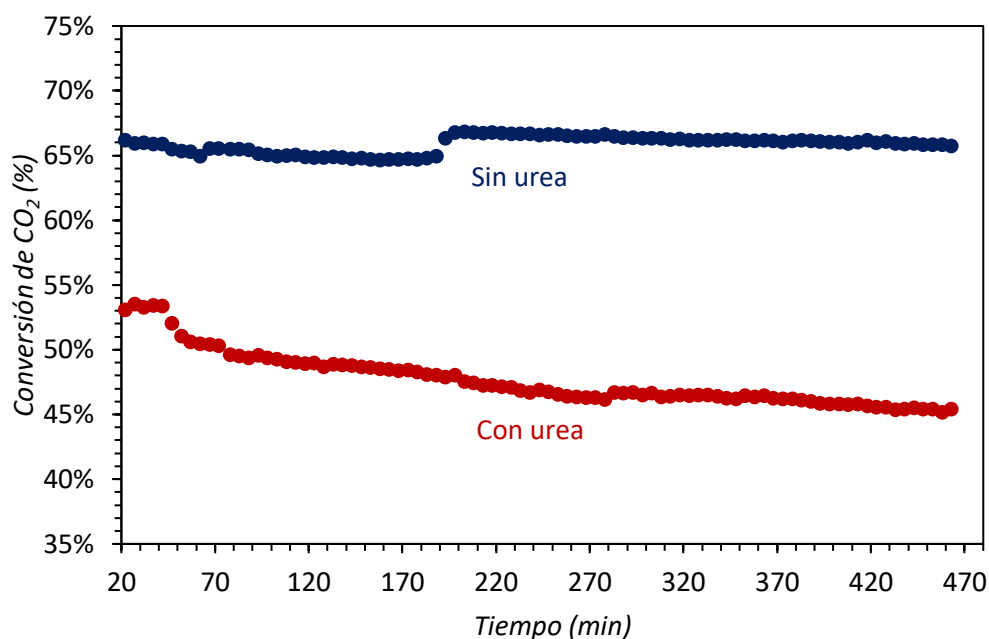


Figura 27. Conversión a CO₂ catalizadores con y sin urea, Experimentos a temperatura cte.

Como se puede observar en la gráfica plasmada en la figura 27, la conversión obtenida con el catalizador sin urea es mayor, al igual que se observaba en los ensayos en condiciones dinámicas y mucho más estable en el tiempo, disminuyendo únicamente un 1% de 66% a 65% la conversión del CO₂ en las 8 horas de duración del experimento. Sin embargo, el catalizador dopado con urea disminuye su conversión de un 53% a un 45%, lo que parece indicar que la estabilidad del catalizador al añadir urea sufre un descenso significativo.

Selectividad a CH₄

En la figura 28 se pueden observar los datos de selectividad a CH₄ obtenidos de los experimentos realizados a temperatura constante.

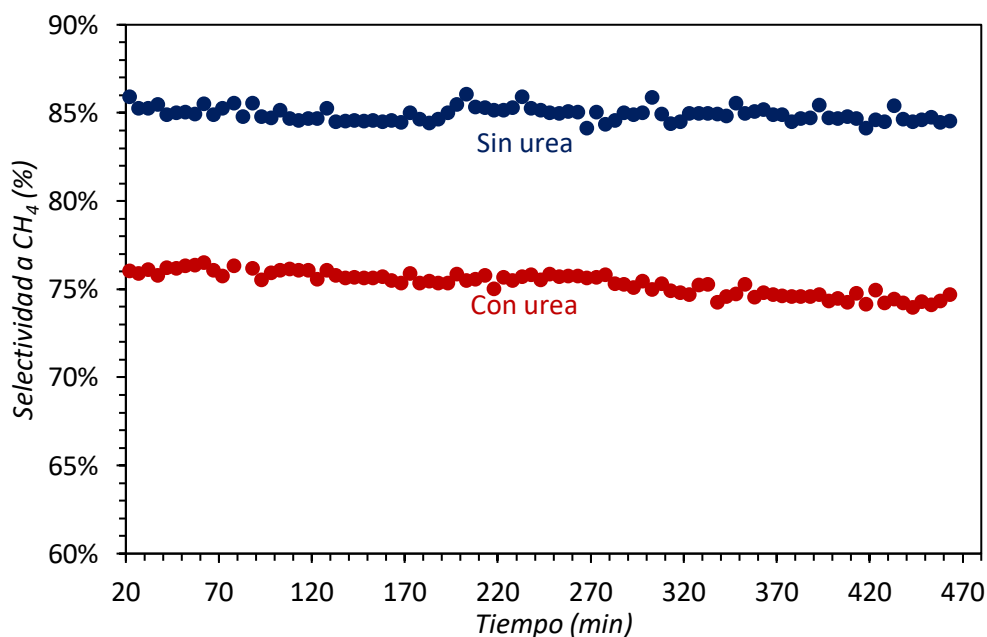


Figura 28. Selectividad a CH₄ catalizadores con y sin urea, Experimentos a temperatura cte.

En este caso ambas series mantienen una estabilidad constante a lo largo de la duración de todo el experimento. Al cabo de las 8 h de reacción la variación es únicamente del 1%, disminuyendo del 85% al 84% en el catalizador sin urea y del 76% al 75% en el catalizador dopado con urea. La pérdida de actividad, pero no de selectividad de los catalizadores podría indicar que los centros activos no están siendo modificados si no que se están perdiendo centros activos a lo largo de tiempo de reacción.

Rendimiento a CH_4

A partir de los datos obtenidos sobre rendimiento a CH_4 de estos experimentos se ha obtenido la figura 29.

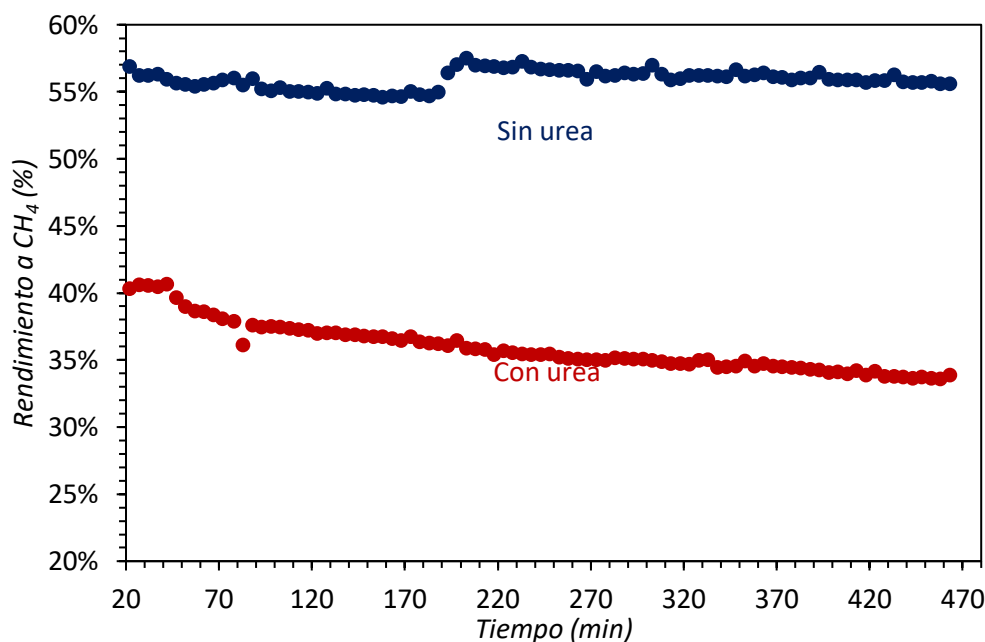


Figura 29. Rendimiento a CH_4 catalizadores con y sin urea, Experimentos a temperatura cte.

En cuanto al rendimiento que presentan ambos catalizadores, se puede observar que la estabilidad es mayor para el catalizador sin urea, con una diferencia en los rendimientos iniciales y finales de un 2% (del 56% al 54%), mientras que el catalizador dopado presenta una diferencia de rendimiento del 6% (entre un 40% y un 34%) entre el inicio del experimento y su finalización.

Productividad

Los datos obtenidos de la productividad de ambos catalizadores se plasman en la figura 30, presentada a continuación.

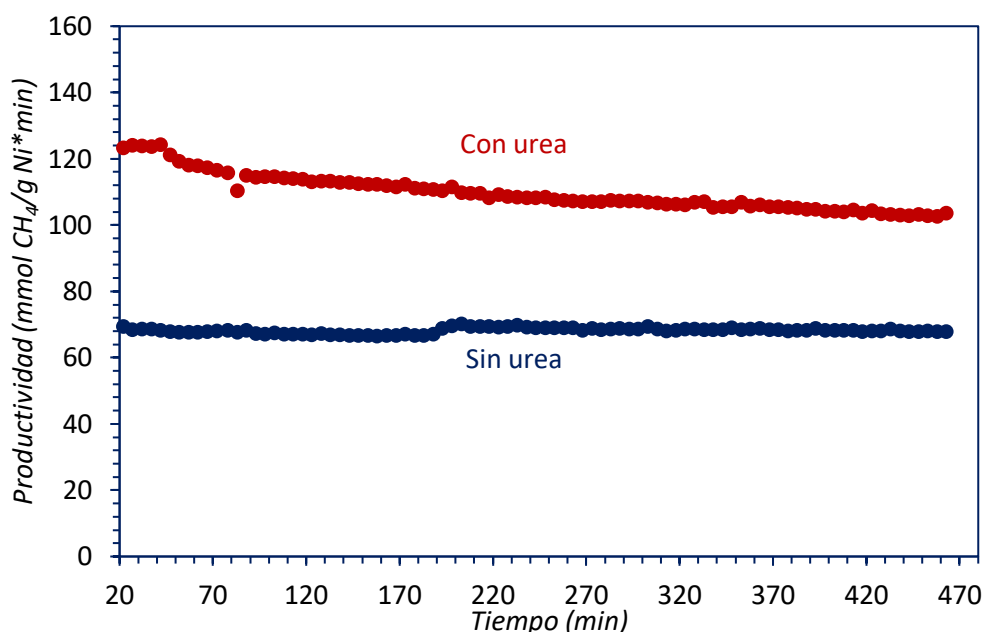


Figura 30. Productividad catalizadores con y sin urea, Experimentos a temperatura cte.

Siguiendo la tendencia de los anteriores parámetros medidos, la productividad es más estable en el catalizador sin urea, disminuyendo la productividad desde los 69 mmol CH₄/ g Ni hasta los 66 mmol CH₄/ g Ni, mientras que el catalizador dopado con urea la estabilidad es algo más ineficiente, disminuyendo desde los 123 mmol CH₄/ g Ni hasta los 103 mmol CH₄/ g Ni.

Además, siguiendo la tendencia de los experimentos a temperatura variable, la productividad de los catalizadores con urea es superior a los catalizadores sin dopar.

3.1.3. Conclusión efecto de la adición de urea a catalizadores Ni-Mg/CDC

Como se ha podido observar en los resultados anteriormente explicados, la adición de urea al catalizador de Ni-Mg/CDC ha modificado el soporte del catalizador, observándose distintas especies de N en la estructura superficial del catalizador resultante.

Además, ha causado que el tamaño medio de las partículas del catalizador aumente significativamente, observando concordancias entre los datos obtenidos de la difracción de rayos X, la microscopia electrónica de barrido y la microscopia electrónica de transmisión. Este aumento del tamaño de partícula es debido a una mayor sinterización de las partículas metálicas en el proceso de descomposición del catalizador.

La superficie específica del catalizador ha aumentado un 56%, pasando de 228 m²/g a 357 m²/g. Es decir, aunque la adición de urea ha conseguido aumentar el área BET del catalizador, la variación de la interacción entre el metal y el soporte no ha conseguido una mayor dispersión de las partículas metálicas.

Otro factor para tener en cuenta es la cantidad de Ni que presenta el catalizador dopado con urea, un 60% menos que en el catalizador original.

Al comparar los resultados de actividad, se observa un aumento significativo de la productividad del catalizador dopado. La producción de CH₄ se mantiene prácticamente constante con un 60% menos de metal, por lo que los mmol de CH₄ que se producen por gramo de Ni aumentan.

3.2. Efecto de la temperatura de descomposición en la síntesis de catalizadores Ni-Mg/CDC-N

Observando los prometedores resultados de productividad obtenidos con la adición de urea se ha decidido optimizar este catalizador sintetizándolo a diferentes temperaturas de descomposición térmica, con el objetivo de determinar a qué temperatura de síntesis se obtendrían los resultados óptimos, ya que como se ha observado, las características del catalizador dopado son muy diferentes a las características del catalizador original y es posible que no siga las mismas directrices a la hora de optimizar la actividad catalítica.

De este modo se ha procedido a la elaboración de 3 nuevos catalizadores dopados que, junto con el primer catalizador con urea añadida, se han caracterizado y probado en reacción para determinar cuál de ellos presenta la actividad catalítica óptima.

La caracterización consta de las mismas pruebas realizadas para la comparación entre el catalizador dopado y el catalizador original:

- Análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante
- Difracción de rayos X
- Isotermas de adsorción de N₂
- Espectroscopía de Raman
- Microscopía electrónica de barrido
- Microscopía electrónica de transmisión

Además, los experimentos llevados a cabo para comparar la actividad catalítica y la estabilidad en reacción han seguido los mismos parámetros explicados en el apartado 2.2.2.

Para determinar cuál es la actividad catalítica óptima se ha procedido a la síntesis de 3 nuevos catalizadores, con condiciones de síntesis iguales a diferencia de la temperatura de descomposición. Por lo cual, los catalizadores que se compararán en el estudio de optimización serán:

- Ni-Mg/CDC-N, 500 °C, 50 °C/min, 3h
- Ni-Mg/CDC-N, 550 °C, 50 °C/min, 3h
- Ni-Mg/CDC-N, 600 °C, 50 °C/min, 3h
- Ni-Mg/CDC-N, 700 °C, 50 °C/min, 3h

3.2.1. Resultados de caracterización

3.2.1.1. Análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (TGA)

Tras realizar los análisis termogravimétricos obtenemos la figura 31 en la cual se puede observar el grado de estabilidad de los 4 catalizadores comparados (en este caso a las 4 temperaturas de descomposición).

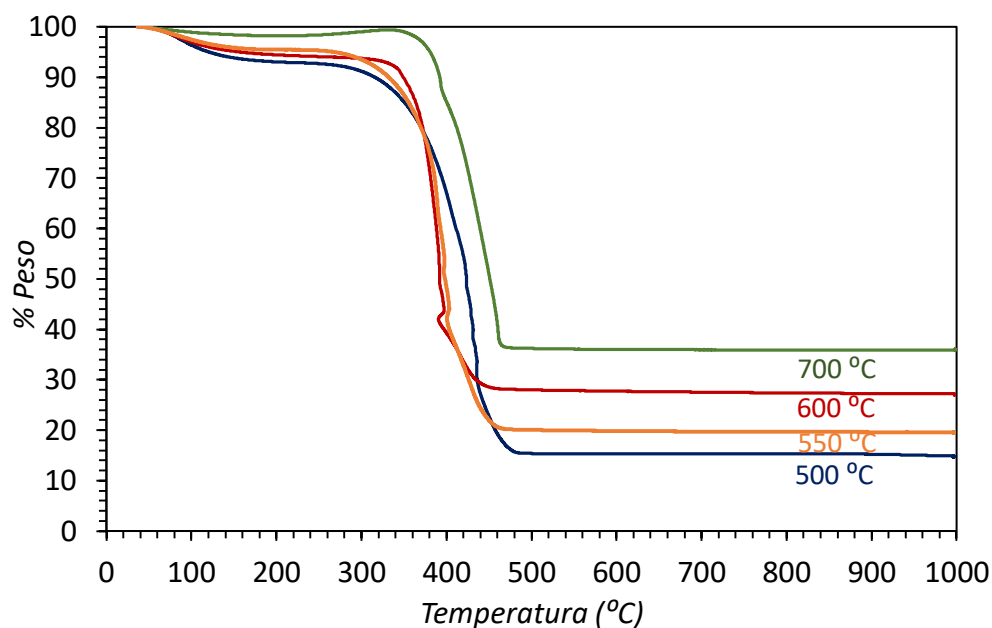


Figura 31. Comparación análisis termogravimétrico de los catalizadores con urea sintetizados a diferentes temperaturas.

Como se puede observar en la figura 31 la estabilidad de los catalizadores aumenta con la temperatura, es decir, que a medida que la temperatura de descomposición aumenta también lo hace la temperatura necesaria para que el peso del catalizador disminuya. Así pues, observamos que con el catalizador descompuesto a 700 °C la temperatura a la que comienza a descender el peso es aproximadamente de 380 °C, mientras que para el catalizador de 500 °C el peso disminuye en los 300 °C. También se puede observar que la pérdida de peso del catalizador disminuye a medida que la temperatura de descomposición aumenta. Esto se debe a que, a mayores temperaturas de síntesis, la descomposición del carbón derivado de la celulosa en la etapa de síntesis del catalizador ha sido mayor. A mayor temperatura, las reacciones de descomposición térmica de la celulosa en vapores y líquidos orgánicos se favorecen, disminuyendo la cantidad de soporte carbonoso que se mantiene en el catalizador.

Con esta técnica además de la estabilidad de los catalizadores, también obtenemos la composición de estos. Las proporciones aparecen en la tabla 9.

Tabla 9. Composición de los catalizadores dopados con urea sintetizados a diferentes temperaturas.

	Composición (%)			
	500 °C	550 °C	600 °C	700 °C
Ni	7,5	9,9	13,8	18,4
Mg	3,1	4,1	5,7	7,6
CDC	89,4	86	80,5	73,9

En los resultados plasmados en la tabla 9 se puede observar que el porcentaje de metales aumenta al incrementar la temperatura de descomposición. Así pues, el catalizador sintetizado a 700 °C es el catalizador con mayor proporción de Ni y Mg. Esto es debido a que el carbón biomorfo se descompone en mayor medida a mayores temperaturas, dejando un porcentaje de metales mayor.

3.2.1.2. Difracción de rayos X (XRD)

Como ya se ha comentado, la técnica XRD permite conocer las especies cristalinas que contiene el catalizador, así como calcular su tamaño de partícula. El patrón de difracción obtenido de todos los catalizadores se muestra en la figura 32.

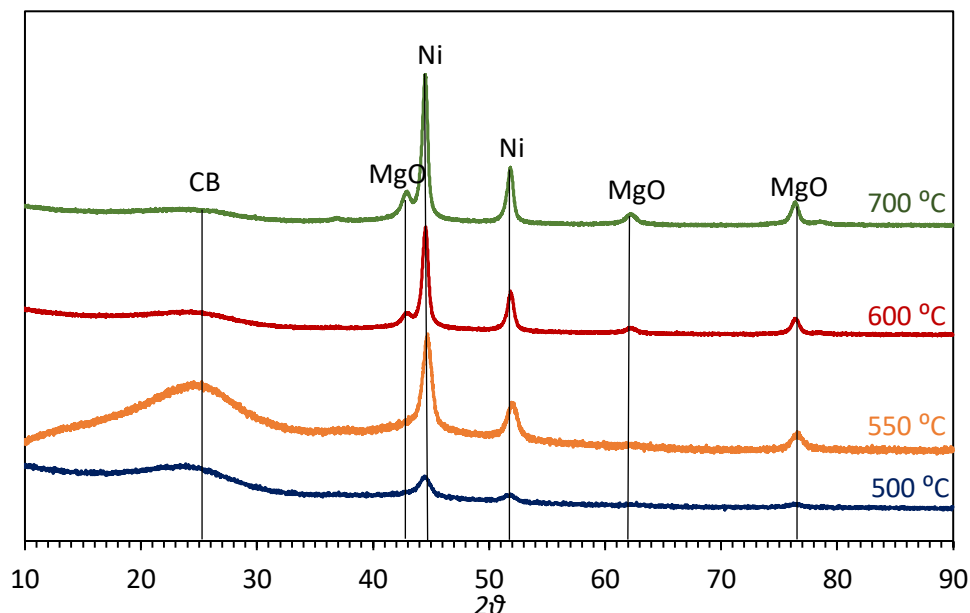


Figura 32. Patrón XRD obtenido de los catalizadores con urea sintetizados a diferentes temperaturas.

En la gráfica se han relacionado todos los picos con sus respectivos patrones de difracción. Como se puede observar los catalizadores están formados por partículas de Ni metálico y MgO dispersas sobre el soporte carbonoso, no detectándose la formación de la especie oxidada de níquel (NiO). Además, la intensidad de los picos aumenta según aumenta la temperatura de síntesis de los catalizadores, indicando una muestra más cristalina y de mayores tamaños de partícula. Empleando la ecuación 7 se han obtenido los tamaños de las partículas de Ni y MgO presentes en los catalizadores. Estos se representan en la tabla 10.

Tabla 10. Tamaño de partícula de Ni metálico y MgO de los catalizadores dopados con urea

	Tamaño de partícula (nm)			
	500 °C	550 °C	600 °C	700 °C
Ni	6,1	11,6	19,6	20,9
Mg	4,6	-	9,1	10,3

Tal como se puede observar el tamaño de las partículas de Ni aumenta con la temperatura. Esto se debe a que las partículas de Ni sufren una sinterización mayor a medida que la temperatura de síntesis aumenta. La sinterización consiste en que las partículas de metal se congregan y fusionan con la temperatura, formando partículas mayores que las iniciales como ya se ha explicado anteriormente.

3.2.1.3. Isotermas de adsorción de N₂

En la figura 33 se pueden observar las isotermas de adsorción obtenidas para los catalizadores sintetizados a diferentes temperaturas.

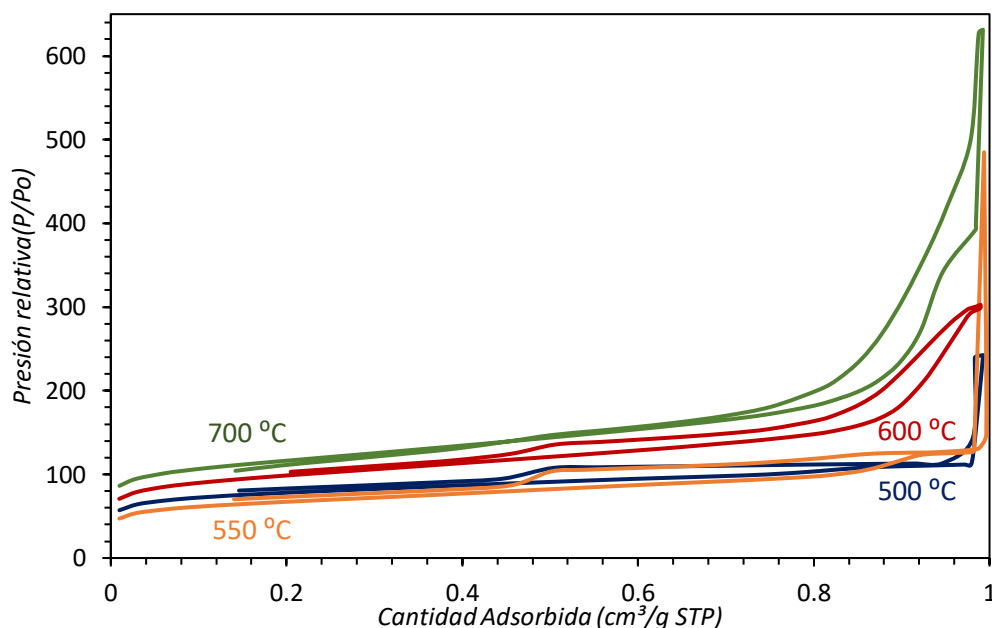


Figura 33. Resultados de isotermas de adsorción de N₂ catalizadores dopados con urea sintetizados a diferentes temperaturas.

En la figura 33 se representa la cantidad de nitrógeno absorbido en cm³ por g de catalizador frente a la presión relativa. Los resultados reflejan que, a mayores temperaturas de descomposición, los catalizadores absorben más cm³ de nitrógeno. Esto se puede traducir en una superficie específica y un volumen total de poros mayor a medida que se aumenta la temperatura de síntesis.

Además de la gráfica, se obtienen los datos reflejados en la tabla 11.

Tabla 11. Resultados Isotermas de adsorción de N₂ de catalizadores dopados con urea

Temperatura (°C)	500 °C	550 °C	600 °C	700 °C
Superficie BET (m ² /g)	287	328	357	422
Vol. poros (cm ³ /g)	0,173	0,425	0,468	0,616
Vol. μporos (cm ³ /g)	0,129	0,152	0,163	0,191
%μporos	75	36	35	31

Los resultados reflejan que tanto la superficie BET como el volumen de los poros es mayor a medida que la temperatura de síntesis aumenta. Además, aunque el volumen de microporos también aumenta con la temperatura de síntesis, este aumento no es proporcional al aumento que sufre el volumen de poros. Esto provoca que, aunque el volumen de microporos aumente, el porcentaje de microporos respecto a los poros sea cada vez menor a medida que se aumenta la temperatura de descomposición.

3.2.1.4. Espectroscopía Raman

El siguiente método de caracterización empleado fue la espectroscopía Raman, obteniendo los espectros reflejados en la figura 34.

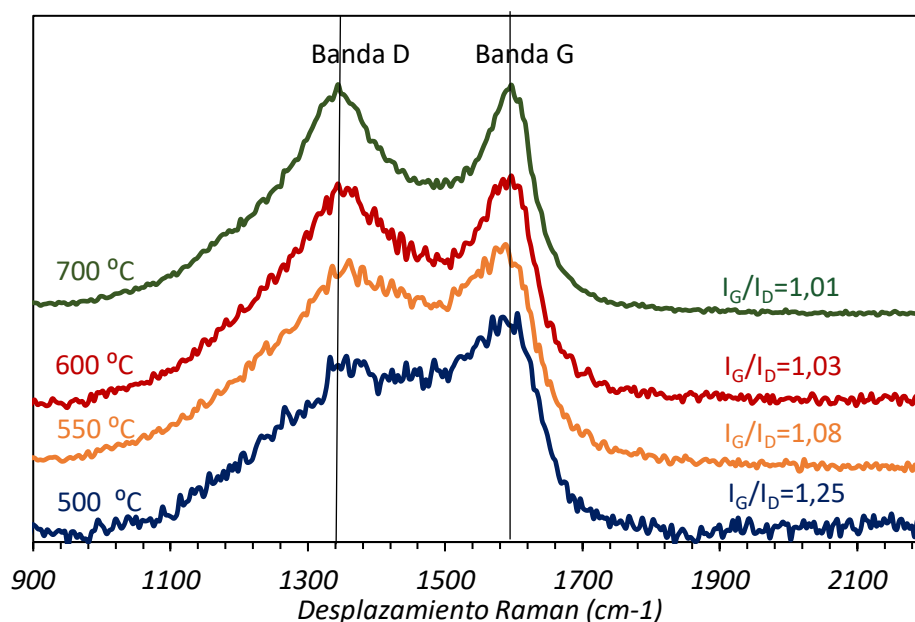


Figura 34. Espectros Raman, catalizadores dopados con urea sintetizados a diferentes temperaturas.

En la figura 34 se pueden observar los espectros obtenidos, formados únicamente por las bandas G y D del espectro señaladas en la propia figura. Además de los espectros, se añaden los diferentes índices I_G/I_D calculados para cada catalizador. Los índices calculados dividiendo la intensidad de la banda G entre la intensidad de la banda D, disminuyen a medida que la temperatura de descomposición del catalizador aumenta. Esto implica que el nivel de orden estructural y el grado de grafitización del soporte carbonoso de los catalizadores disminuye a medida que aumenta la temperatura de síntesis de los catalizadores. De tal forma que el catalizador con menos imperfecciones estructurales es el catalizador sintetizado a 500 °C.

3.2.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido para los catalizadores sintetizados a 500 °C, 600 °C y 700 °C se adjuntan en las figuras 35, 36 y 37.

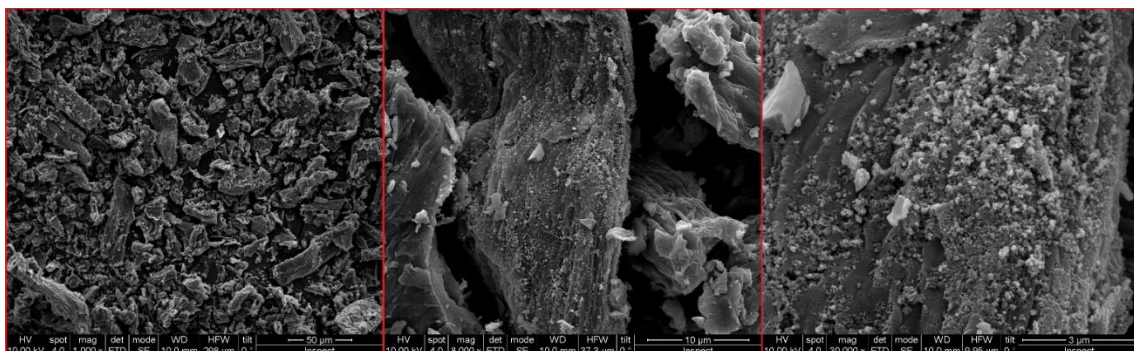


Figura 35. Imágenes SEM, catalizador con urea T^a descomposición 500 °C.

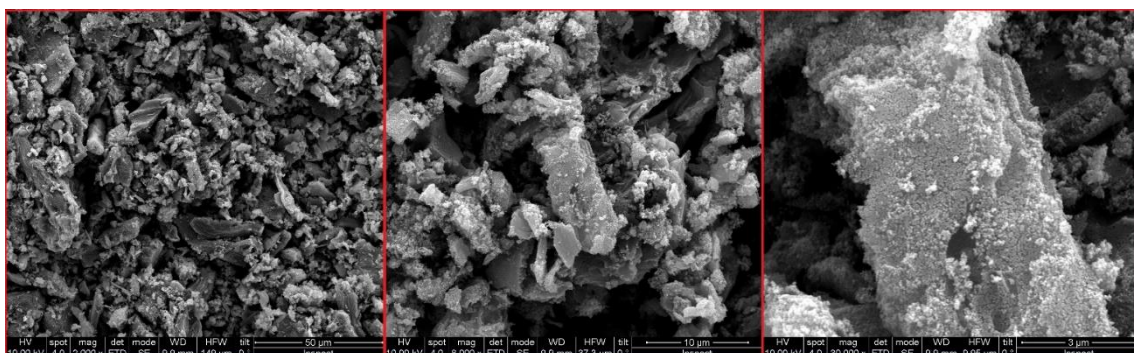


Figura 36. Imágenes SEM, catalizador con urea T^a descomposición 600 °C.

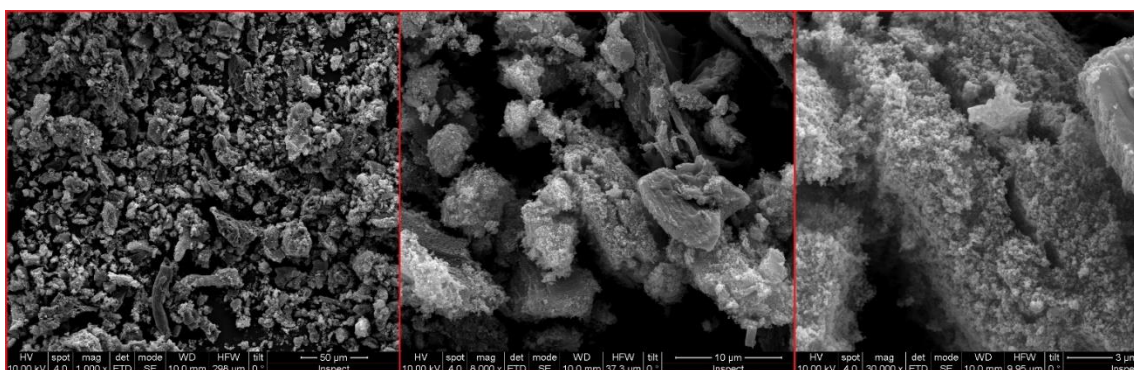


Figura 37. Imágenes SEM, catalizador con urea T^a descomposición 700 °C.

Observando las tres resoluciones elegidas para comparar los catalizadores se puede observar que los catalizadores presentan descamaciones cada vez más notables a medida que se va aumentando la temperatura de síntesis. Estudiando la imagen correspondiente al catalizador sintetizado a 700 °C se puede ver como la superficie presenta un relieve más intrincado, con un mayor número de huecos en su estructura, lo que produce un aumento en la porosidad del catalizador, en consonancia con los resultados obtenidos con la adsorción de N_2 . El catalizador sintetizado a 500 °C presenta una superficie de menor rugosidad, pero con un número mayor de partículas de menor tamaño.

También se debe resaltar que a simple vista es notable que, aunque el tamaño de las partículas observadas en las imágenes correspondientes a 50 µm es parecido para los catalizadores sintetizados a 600 °C y 700 °C, es mucho menor para el catalizador sintetizado a 500 °C. Sin embargo, estas son solo observaciones, los tamaños de partícula se corroboran en el apartado 3.2.1.6 correspondiente a microscopía electrónica de transmisión.

3.2.1.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Como ya se ha comentado anteriormente, mediante esta técnica se puede estudiar la microestructura de los catalizadores y determinar el tamaño de partícula medio de los mismos, así como la distribución de estos tamaños de partícula dentro de un histograma.

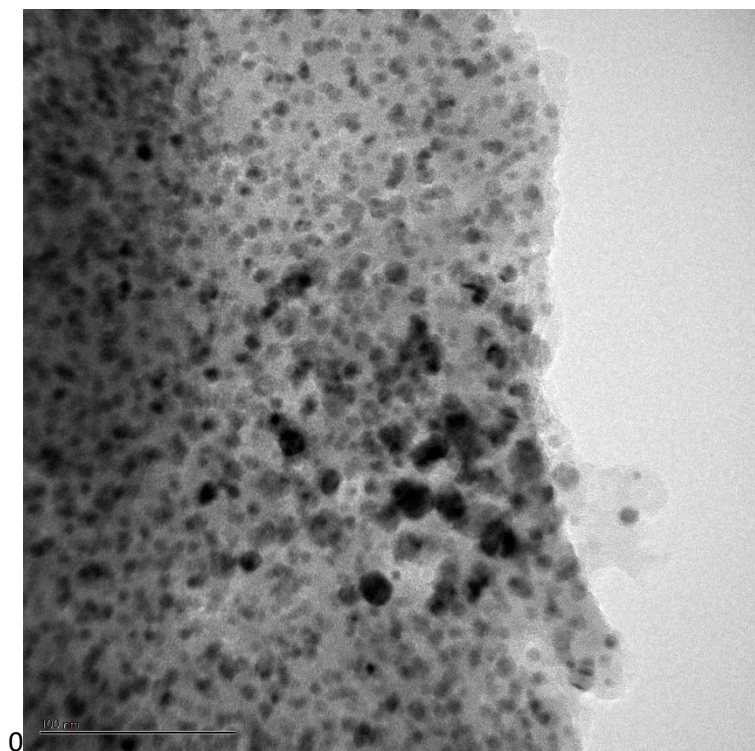


Figura 38. Imágenes TEM, catalizador dopado con urea, T^a de descomposición 500 °C.

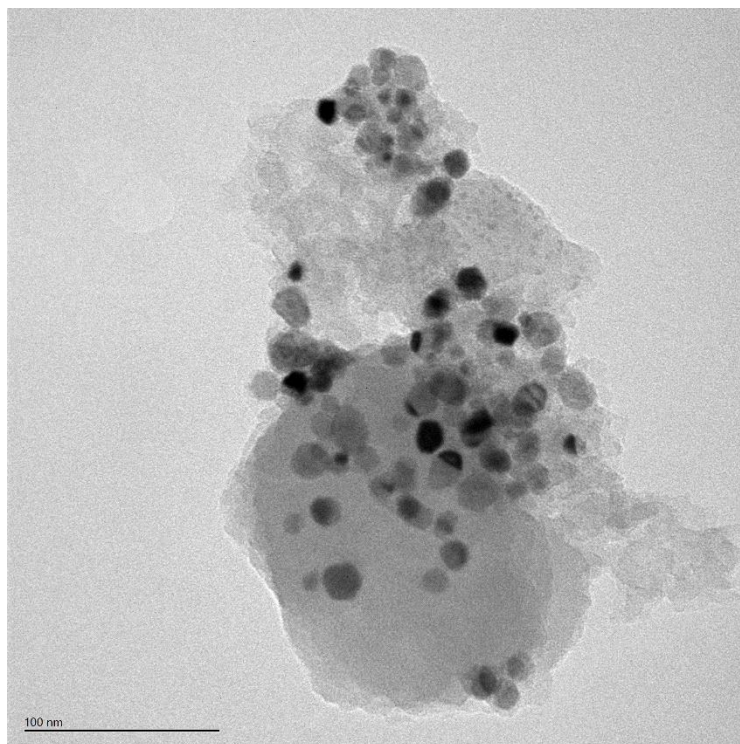


Figura 39. Imágenes TEM, catalizador dopado con urea, T° de descomposición 550 °C.

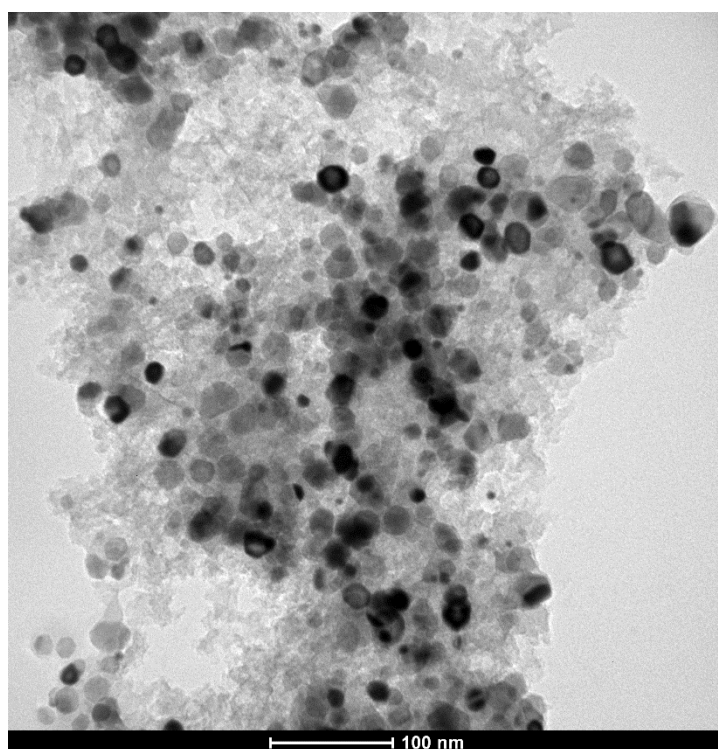


Figura 40. Imágenes TEM, catalizador dopado con urea, T° de descomposición 600 °C.

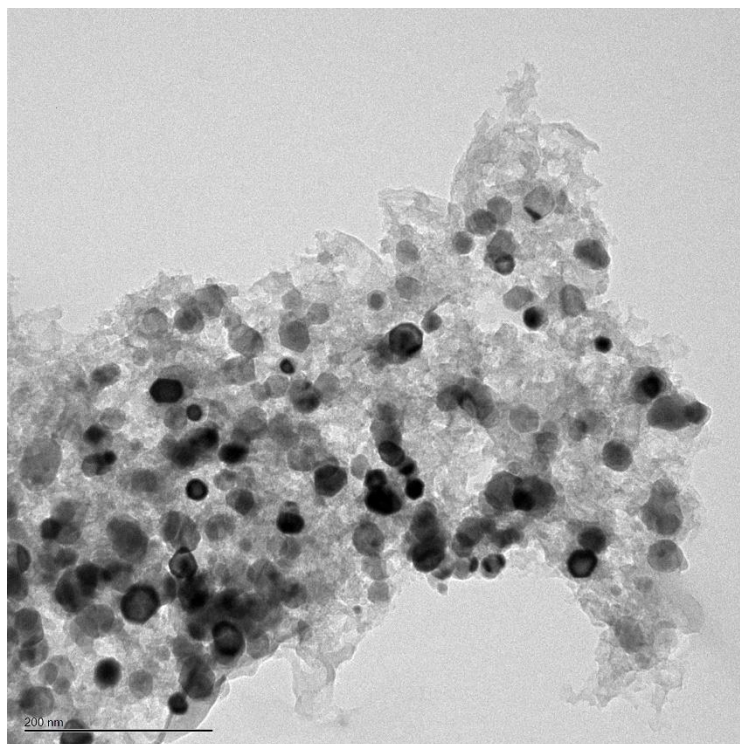


Figura 41. Imágenes TEM, catalizador dopado con urea, T° de descomposición 700 °C.

Como se puede observar en las figuras anteriores, los catalizadores sintetizados a 500 °C y 550 °C (figura 38 y figura 39) tienen un tamaño de partícula menor que los observados en las figuras (figura 40 y figura 41) correspondientes a los catalizadores sintetizados a 600 °C y 700 °C. También es apreciable que el catalizador sintetizado a 500 °C tiene una distribución de partículas muy homogénea, mientras que la microestructura de los catalizadores sintetizados a mayores temperaturas presenta distribuciones más heterogéneas.

A continuación, se han obtenido los histogramas de las distribuciones de los tamaños de las partículas según su diámetro, representadas en las figuras 42, 43, 44 y 45.

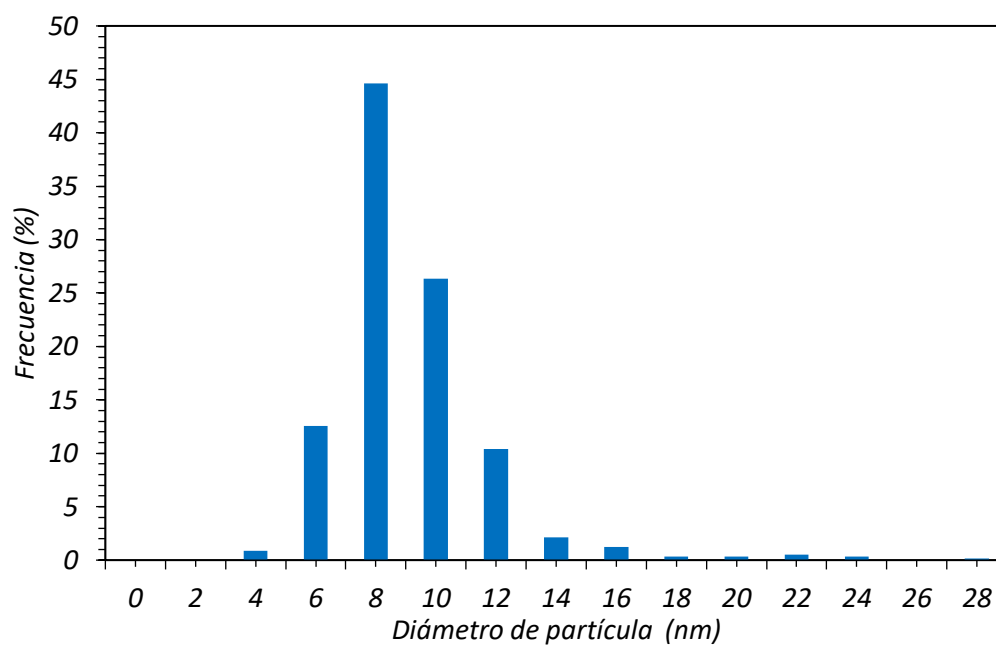


Figura 42. Distribución de tamaños de partícula según su diámetro, catalizador con urea 550 °C.

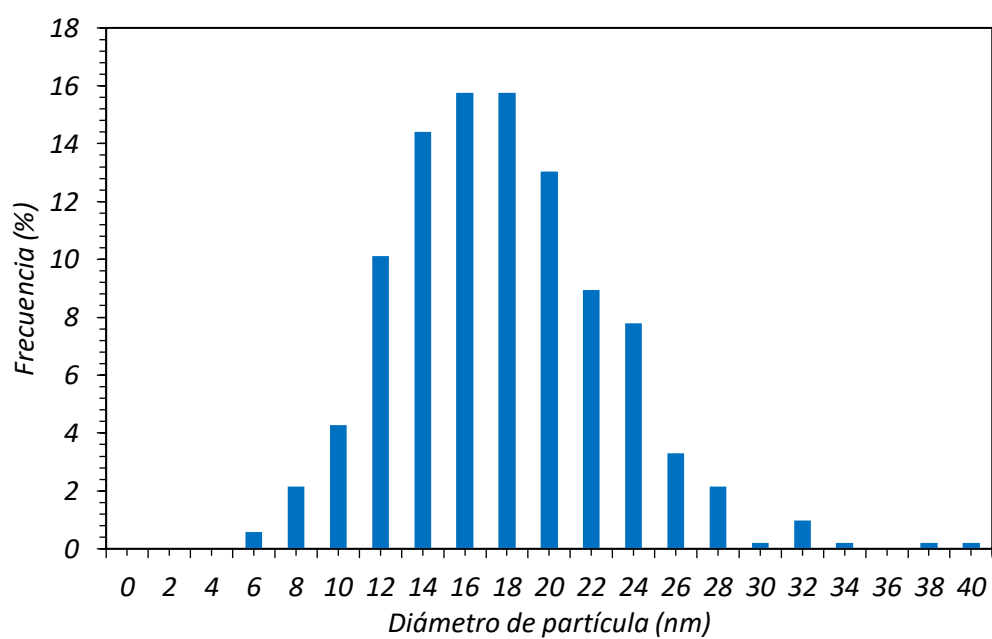


Figura 43. Distribución de tamaños de partícula según su diámetro, catalizador con urea 550 °C.

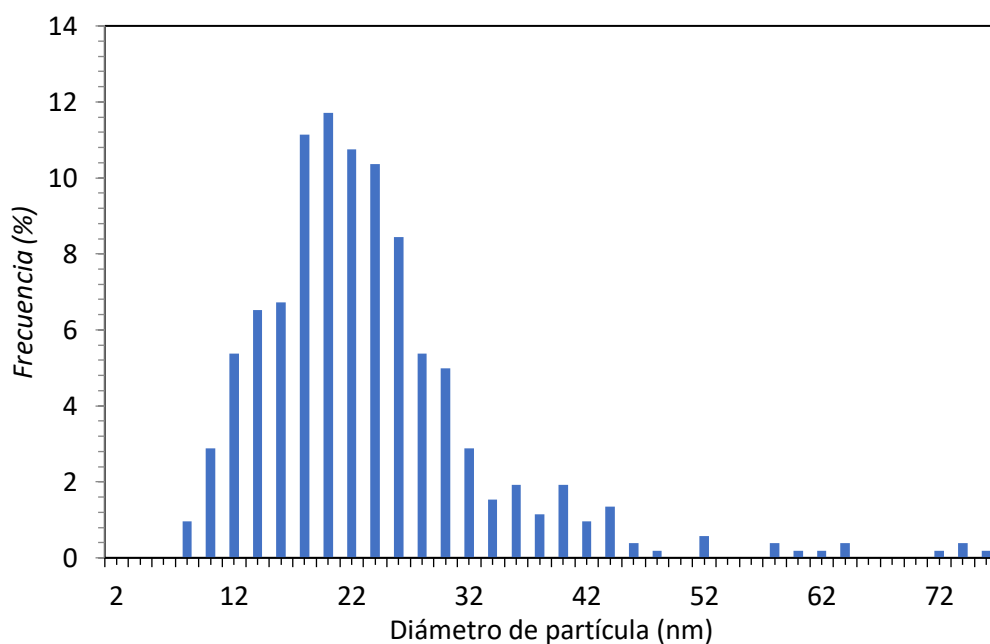


Figura 44. Distribución de tamaños de partícula según su diámetro, catalizador con urea 600 °C.

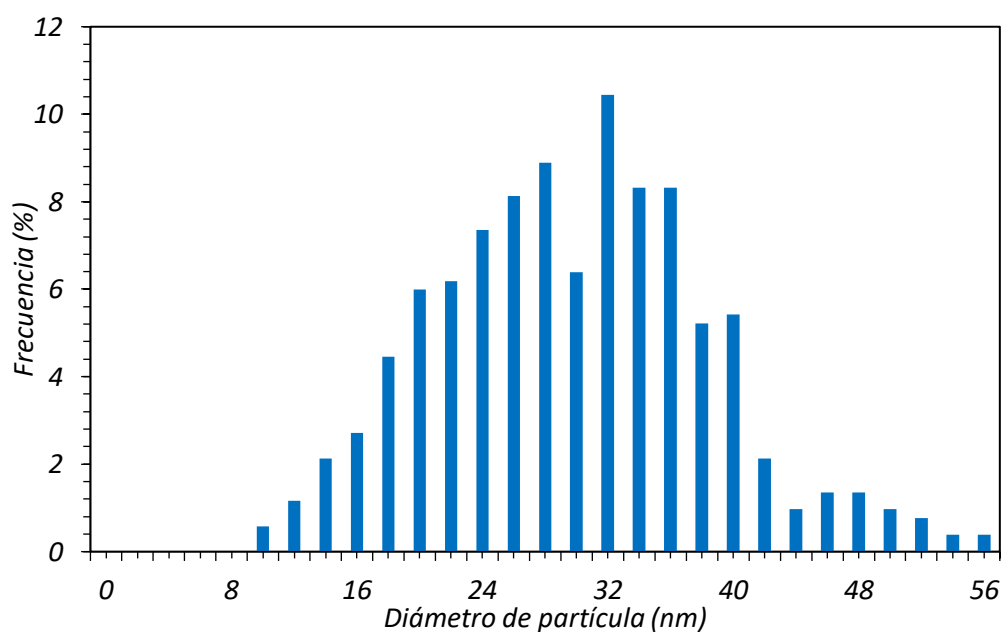


Figura 45. Distribución de tamaños de partícula según su diámetro, catalizador con urea 700 °C.

Como se puede observar en las figuras 38, 39, 40 y 41, correspondientes a los histogramas de los diferentes catalizadores, la distribución de los tamaños de las partículas del catalizador sintetizado a 500 °C seguido del catalizador sintetizado a 550 °C es la menor, observándose una gran diferencia entre estos y los sintetizados a 600 °C y 700 °C.

En la tabla 12 se presentan los diámetros medios de las partículas calculados con la ecuación 7, explicada anteriormente en el apartado 2.3.6.

Tabla 12. Diámetro medio de partículas, catalizadores dopados con urea.

	Temperatura de síntesis			
	500 °C	550 °C	600 °C	700 °C
Diámetro medio de partícula (nm)	10,6 ± 2,6	19,8 ± 5,1	33,1 ± 18,9	33,8 ± 17,4

Como se puede observar en la tabla 12, los diámetros medios de las partículas del catalizador aumentan con la temperatura de síntesis del catalizador, disminuyendo esta tendencia creciente a altas temperaturas de síntesis, entre los catalizadores sintetizados a 600 °C y 700 °C. Este aumento en el tamaño de la partícula debido a la sinterización de las partículas de metal presentes en los catalizadores debido a las elevadas temperaturas de síntesis.

3.2.1.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para determinar con mayor precisión la composición y el estado químico de los elementos presentes en la superficie de los catalizadores se ha realizado la prueba de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Los resultados se han recogido en la tabla 13 y la tabla 14.

Tabla 13. Porcentajes atómicos calculados a partir de los espectros XPS obtenidos de los catalizadores dopados con urea con diferentes temperaturas de descomposición.

Temp. síntesis (°C)	Ni 2p	Mg 2s	C 1s	C+N	O 1s	N 1s	Ni/Mg
500	856,1 eV	1304,2 eV	285,0 eV	83.5	532,1 eV	400,9 eV	1,2
	1,5%	1,3%	75%		13,70%	8,50%	
550	856,1 eV	1304,2 eV	285,0 eV	81,75	532,1 eV	400,9 eV	0,2
	1,05%	4,62%	74,32%		12,58%	7,43%	
600	855,8 eV	89,1 eV	285,0 eV	75.5	531,5 eV	400,9 eV	0,2
	1,30%	7,60%	70,30%		15,60%	5,20%	
700	853,2 eV	88,3 eV	285,0 eV	70.7	530,2 eV	400,9 eV	0,1
	1,20%	10,70%	66,60%		17,50%	4,10%	

Tabla 14. Porcentajes atómicos calculados a partir de los espectros XPS obtenidos de los catalizadores dopados con urea con diferentes temperaturas de descomposición.

Temp. de síntesis (°C)	Ni metálico	NiO	N-Piridínico	N-Pirrolóico	N-Cuaternario	N-Óxidos
500	9,1	90,9	47,4	52,6	0	0
550	12,8	87,2	37,8	53,6	7,3	1,3
600	31,9	68,1	47,5	27	22,6	2,9
700	23,2	76,8	45	2,3	52,6	0

En primer lugar, se debe destacar que, observando la tabla 13 la cantidad de Ni que se obtiene mediante esta técnica es menor que la observada mediante TGA. De igual manera que se comentó en la comparación de catalizador con y sin urea, esto se debe a que las partículas de Ni se sinterizan y su dispersión por la superficie del catalizador es menor, reduciéndose el número de átomos expuestos para la técnica. De igual manera se puede observar que esta cantidad de Ni expuesto no se ve significativamente alterado por el incremento de las temperaturas de descomposición. Contrariamente, se produce un enriquecimiento de Mg en la superficie, posiblemente debido a que el aumento de las temperaturas de descomposición produce una segregación de partículas de Mg desde el interior del catalizador hacia la superficie.

Esto produce que la relación atómica en superficie Ni/Mg sea mucho menor que la nominal, que era de un valor de 1 en todos los casos como se ha comentado en la tabla 1. Además, esta relación disminuye al aumentar la temperatura de descomposición pudiendo explicar la menor actividad de los catalizadores sintetizados a elevada temperatura.

En la tabla 14 se puede observar el porcentaje de Ni metálico y NiO que hay presente en la superficie de los catalizadores, así como las especies de N presentes. obtenidas de la deconvolución del espectro del nitrógeno en 3 picos, correspondientes al N-Piridínico, N-Pirrólico y N-Cuaternario [43]. Estas posibles disposiciones que puede presentar el N en la capa de grafeno se pueden observar en la figura 46.

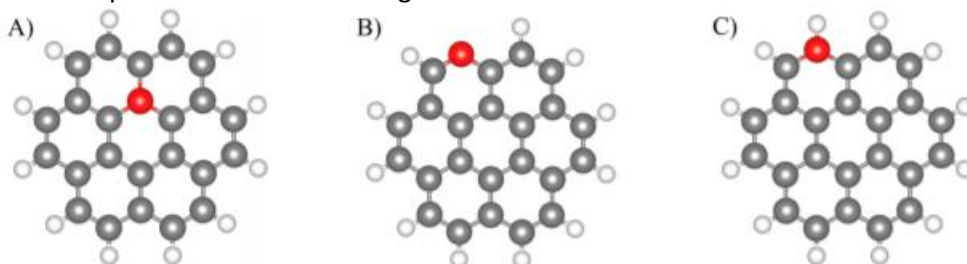


Figura 46. A) N-Cuaternario, B) N-Piridínico, C) N-Pirrólico, siendo los átomos rojos el N, los grises el C y los blancos el H [43].

Como se puede observar, el NiO se encuentra en un porcentaje mucho mayor que el Ni metálico. Esto es debido a la fase de pasivación que se realiza al terminar la descomposición térmica en una atmósfera compuesta por CO₂ y N₂. El porcentaje de Ni disminuye cuanto mayor es la temperatura de descomposición ya que a mayores temperaturas, las partículas de Ni metálico son mayores y por tanto menos reactivas. De este modo al ser menos reactivas se pasivan menos al entrar en contacto con el CO₂ y la cantidad de NiO es menor.

Por otra parte, respecto a las especies de N, en el caso de los catalizadores con urea se produce tanto la descomposición de la celulosa como de la urea, por lo que este proceso implica la reacción de grupos oxigenados y nitrogenados. La urea se descompone en NH₃ y ácido ciánico (HNCO), los cuales reaccionan con los grupos oxigenados del carbón. Al aumentar la temperatura, disminuye la cantidad de grupos oxigenados para reaccionar con los grupos nitrogenados por lo que el nitrógeno presente en el material final es menor [44] [45].

Además, se puede observar que al aumentar la temperatura de descomposición el N-Pirrólico disminuye, evolucionando a N-Piridínico mediante reacciones de deshidratación, condensación y ciclación. A su vez, parte del N-Piridínico reacciona a N-Cuaternario mediante reacciones de polimerización.

3.2.2. Resultados de reacción

Una vez comentados los resultados de la caracterización física y química de los catalizadores se procede a comentar los resultados de reacción obtenidos al realizar los experimentos tanto a temperatura de reacción variable como los isoterms, de estabilidad de reacción.

En esta ocasión los experimentos se han llevado a cabo siguiendo los parámetros explicados en el apartado 2.2.2. igual que los experimentos realizados para determinar si la adición de urea al catalizador tenía algún efecto positivo. Los experimentos a temperatura variable se han realizado con la finalidad de conocer el papel de la temperatura de descomposición de los catalizadores a la hora de sintetizarlos en la actividad catalítica de estos. También se han realizado experimentos a temperatura constante para determinar la estabilidad de los diferentes catalizadores y observar si la desactivación de estos con el tiempo se ve afectada por la temperatura de síntesis (en caso de que la hubiera).

3.2.2.1. *Efecto de temperatura de descomposición.*

Como se ha comentado anteriormente, los experimentos se han realizado variando la temperatura cada 30 minutos, realizando mediciones con el cromatógrafo de gases cada 5 minutos, obteniendo de este modo varias lecturas de cada temperatura. Estos experimentos podrían dividirse en 2 tramos. El tramo 1 se disminuye la temperatura de 500 °C hasta una temperatura de reacción donde la conversión de CO₂ sea cercana a 0 % y el tramo 2, donde se va aumentando la temperatura 100 °C cada media hora hasta alcanzar los 500 °C, tal como se puede observar en la figura 8.

Conversión de CO₂.

Los resultados obtenidos sobre la conversión del CO₂ se han plasmado en la figura 47 junto con los datos del equilibrio termodinámico.

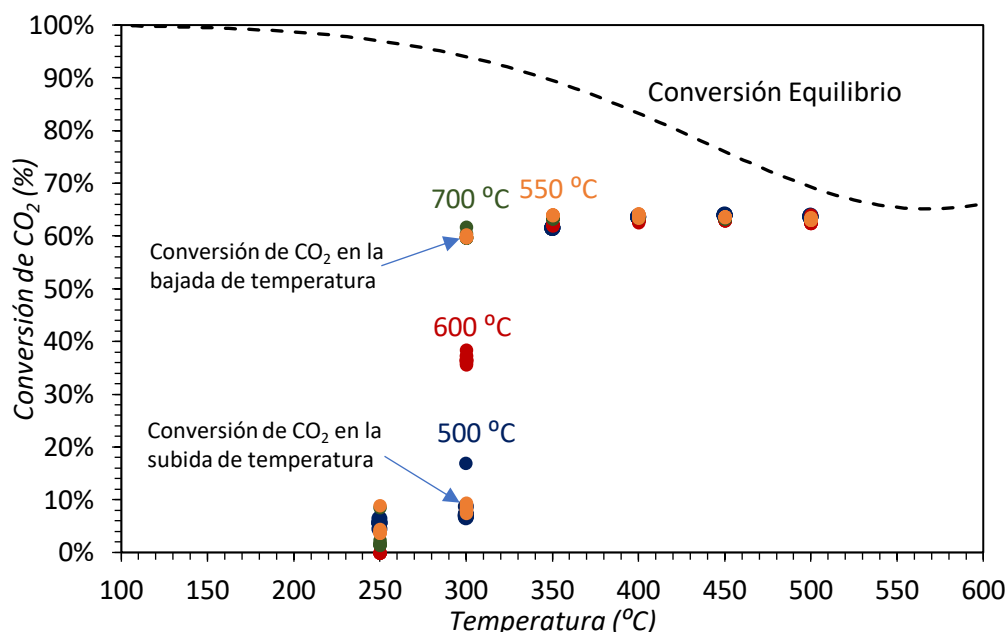


Figura 47. Conversión de CO₂, catalizadores dopados con urea, experimento a temperatura variable.

En primer lugar, se debe destacar que la variación en la temperatura de síntesis de los catalizadores no tiene un efecto muy relevante sobre la conversión del CO₂ a altas temperaturas de reacción. Como se puede observar en la figura 47 la diferencia de conversión en los datos obtenidos a temperaturas de reacción de 350 °C y 500 °C son pequeñas, tratándose de un 1 % en el mayor de los casos.

Sin embargo, es notable que la disminución de la actividad de los catalizadores al bajar la temperatura hasta los 300 °C acrecentándose según disminuye la temperatura a la que se sintetizan los catalizadores. A esta temperatura el catalizador que mayor actividad tiene es el catalizador sintetizado a 700 °C.

Otro punto para destacar a esta temperatura de reacción es la diferencia en la conversión del CO₂ que presenta el catalizador sintetizado a 550 °C. Como se puede observar hay dos valores de conversión cuando la temperatura de reacción está en 300 °C. Esto se debe a que, como se ha explicado anteriormente y en la figura 8, el experimento consta de una fase de bajada de temperatura y una fase de subida. Así pues, en el tramo de bajada presenta un 60% de conversión mientras que en el tramo de subida únicamente alcanza el 8% y posteriormente la actividad recupera la normalidad al sobrepasar los 300 °C. Este cambio puede deberse a la existencia de un perfil térmico dentro del catalizador. Esto quiere decir que, dentro del reactor, aunque la temperatura del horno sea fija, existen diferentes temperaturas en diferentes puntos, y por eso la conversión es menor.

Selectividad a CH₄

Los datos obtenidos sobre la selectividad de CH₄ se han recopilado en la figura 48 junto con los datos termodinámicos.

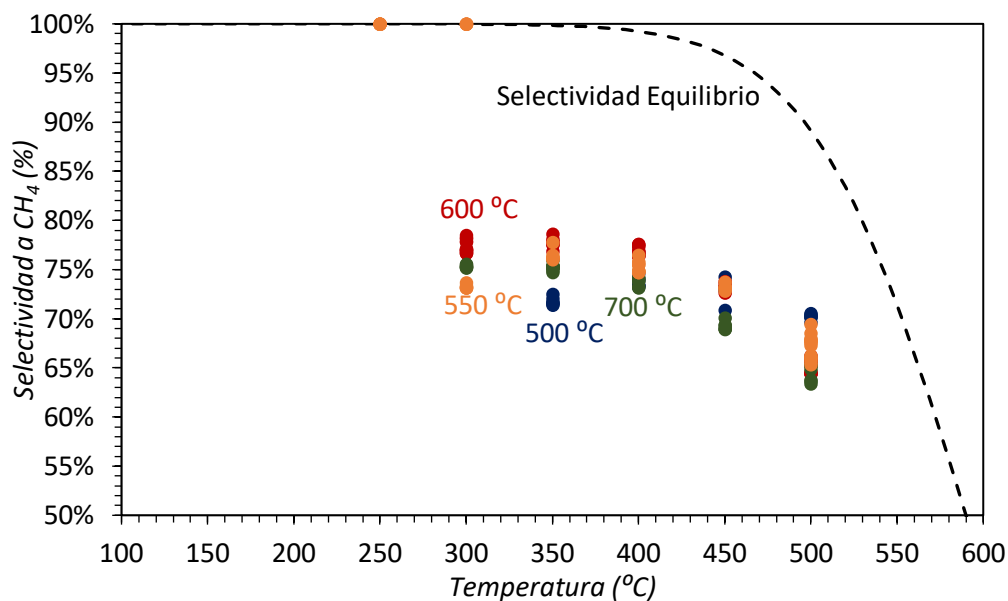


Figura 48. Resultados selectividad a CH₄, catalizadores dopados con urea, experimentos a temperatura variable.

En la figura 47 se puede observar que a temperaturas comprendidas entre 300 °C y 400 °C, el catalizador sintetizado a 600 °C tiene mayor selectividad que el resto de los catalizadores. Sin embargo, el catalizador con mayor selectividad entre los 400 °C y 500 °C de reacción es el catalizador sintetizado a 500 °C junto con el sintetizado a 550 °C.

En este caso también se puede observar cómo, cuando la reacción está en una temperatura de 300 °C, el catalizador sintetizado a 550 °C presenta dos valores de selectividad diferentes para un mismo punto (presentando un 100 % y un 73 %), debido a la desactivación también observada en la conversión de CO₂.

Selectividad CH₄/Conversión de CO₂

Para obtener una visión más global sobre los resultados de los experimentos a temperatura variable se ha elaborado una gráfica que compara los 4 catalizadores dopados con urea representando la selectividad a CH₄ durante las diferentes temperaturas de reacción frente a la conversión de CO₂. De este modo se puede observar cuál es el catalizador con un mejor rendimiento, y elegir el que según su selectividad o su conversión sean los óptimos para cualquier ocasión.

De igual modo se han añadido líneas de isorendimiento para conocer en todo momento el catalizador que presenta unos valores óptimos de rendimiento.

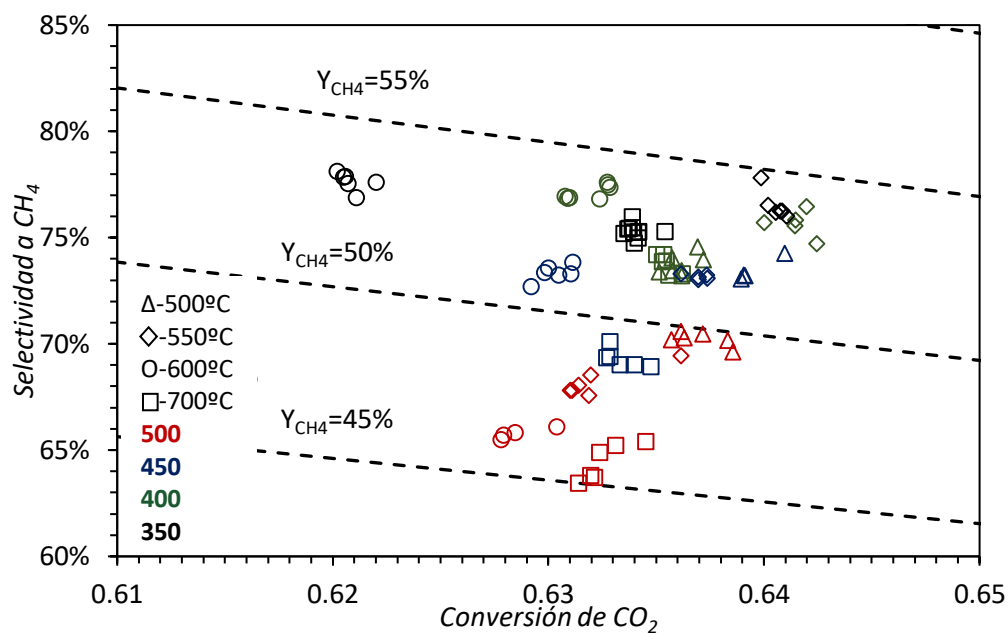


Figura 49. Selectividad a CH₄/Conversión de CO₂, catalizadores dopados con urea, experimento temperatura variable.

En la figura 49, se han representado los distintos catalizadores con las 4 figuras geométricas representadas en la leyenda. Además, los colores asignados a cada marcador corresponden a la temperatura de reacción a la que se tomaron los datos representados.

Como se puede observar, el catalizador óptimo en cuanto a rendimiento a CH₄ es el catalizador sintetizado a 550 °C a una temperatura de reacción entre 350 °C y 400 °C.

Productividad

Los datos de reacción obtenidos sobre productividad se han plasmado en la figura 50, comparando los 4 catalizadores dopados con urea.

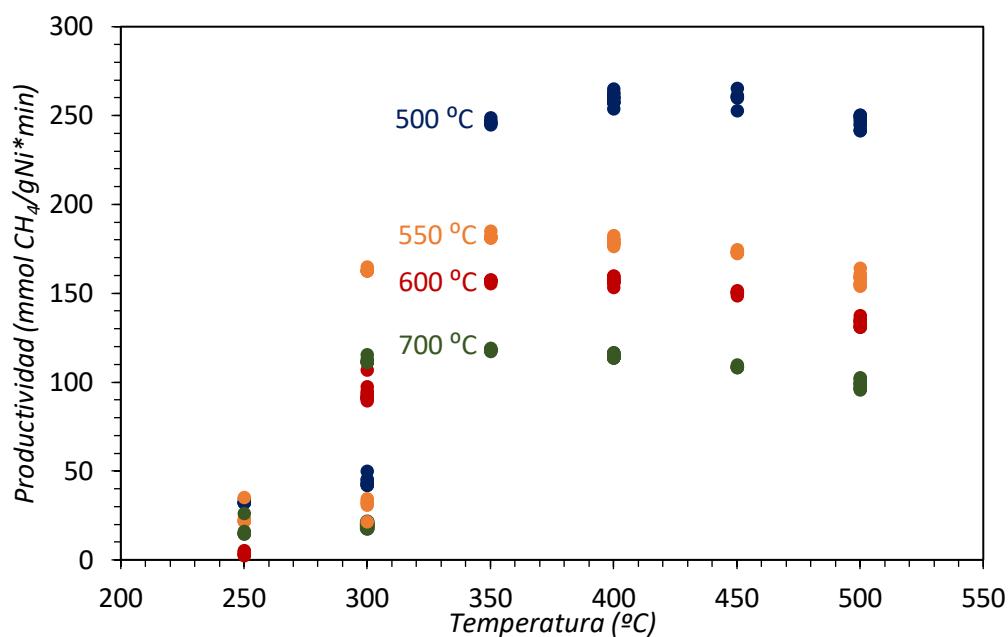


Figura 50. Resultados productividad catalizadores dopados con urea, experimento a temperatura variable.

En la figura 50, se puede observar que la productividad de los catalizadores disminuye a medida que la temperatura de síntesis de estos aumenta. El catalizador sintetizado a 500 °C es el catalizador que presenta mayor productividad en las temperaturas de reacción comprendidas entre los 350 °C y los 500 °C, sin embargo, al bajar la temperatura de reacción a los 300 °C la productividad del catalizador sintetizado a 500 °C disminuye. A bajas temperaturas el catalizador sintetizado a 550 °C obtiene la mayor productividad. Esto es debido a que tras la síntesis de los catalizadores, la composición metálica es diferente, obteniendo porcentajes de Ni metálico diferentes para cada temperatura de descomposición térmica.

3.2.2.2. Estabilidad Catalítica

En este caso, como se ha explicado anteriormente, los experimentos han consistido en mantener durante 8 h seguidas el catalizador a una temperatura de reacción constante de 325 °C. Estos experimentos se han llevado a cabo para observar en qué medida se desactivan los catalizadores en las mismas condiciones y poder medir de este modo su estabilidad durante la reacción.

Conversión de CO₂

En la figura 51 se han recogido los datos de conversión de CO₂ de los experimentos a una temperatura constante de 325 °C, de los 4 catalizadores dopados con urea.

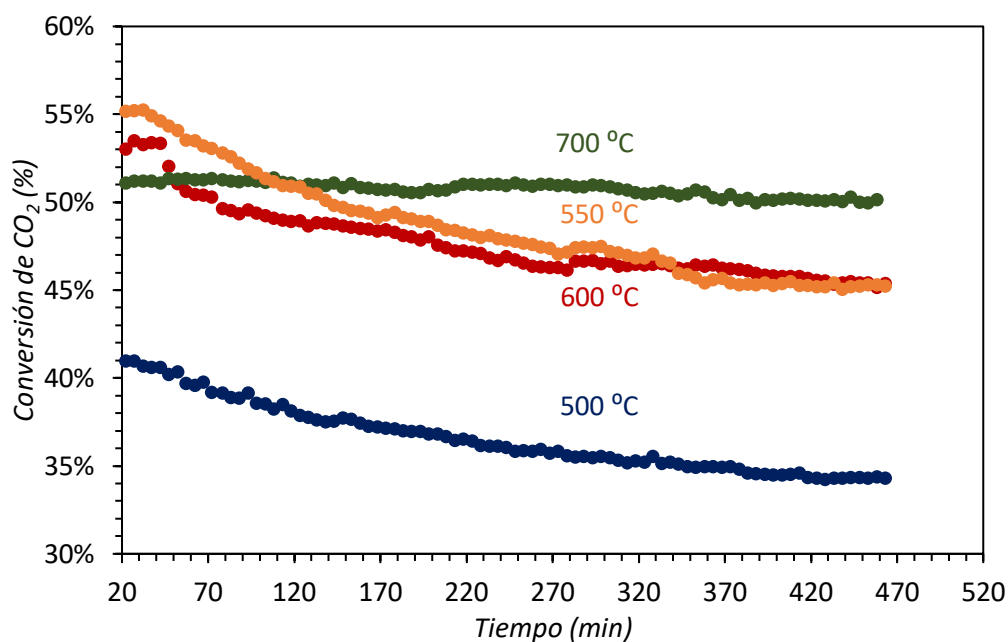


Figura 51. Resultados conversión de CO₂, catalizadores dopados con urea, experimento temperatura constante.

En la Figura se puede observar como el catalizador más activo a esta temperatura es el sintetizado a 700°C, como ya se observaba en los ensayos a temperatura variable (figura 46), disminuyendo la conversión de CO₂ alcanzada al disminuir la temperatura de descomposición

Además, hay que destacar que el catalizador sintetizado a 550 °C muestra una elevada actividad inicial, pero es el que presenta la menor estabilidad como ya se observaba en los ensayos dinámicos, disminuyendo su conversión de un 55 % a un 45 % (10 %). Los catalizadores sintetizados a 500 °C y 600 °C están próximos con un 7 % y 8 % de variación respectivamente, mientras que el catalizador sintetizado a 700 °C presenta la mayor estabilidad catalítica con tan solo un 1 % de pérdida en la conversión de CO₂ en las 8 horas del experimento.

Selectividad a CH₄

Los datos sobre la selectividad a CH₄ obtenidos del experimento a temperatura constante se han recogido en la figura 52.

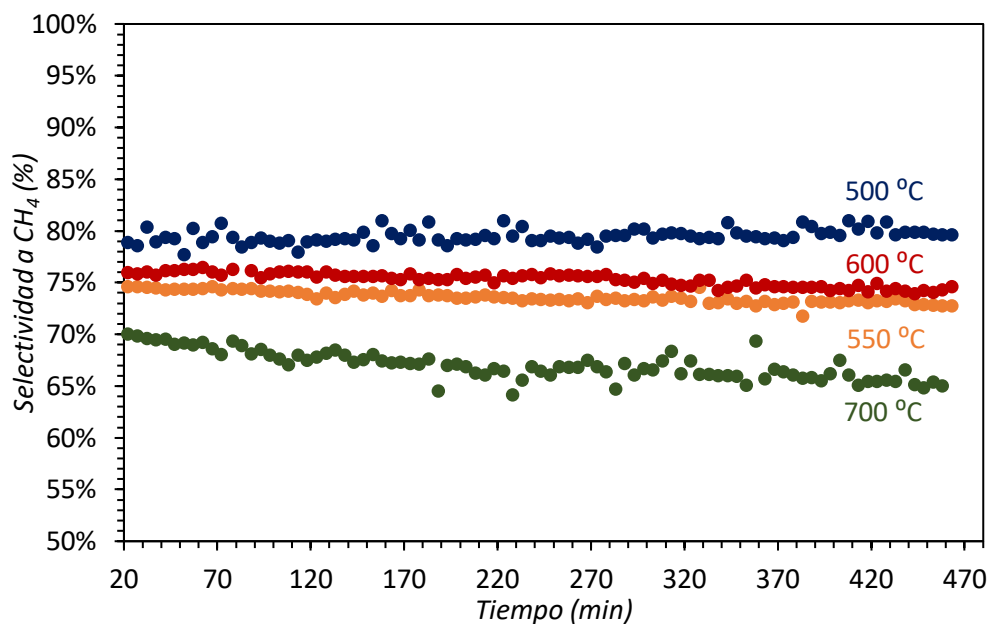


Figura 52. Resultados selectividad a CH₄, catalizadores dopados con urea, experimento a temperatura constante.

En este caso, el catalizador que sufre la menor pérdida de selectividad es el catalizador sintetizado a 500 °C, que se mantiene constante durante las 8 horas de reacción. El catalizador con mayor pérdida de selectividad en este caso es el catalizador sintetizado a 700 °C con un 5% de bajada, mientras que los catalizadores sintetizados a 550 °C y 600 °C sufren un 2% de desactivación.

Rendimiento a CH₄

Los datos correspondientes al rendimiento de CH₄ obtenidos de los catalizadores dopados con urea se han reflejado en la figura 53.

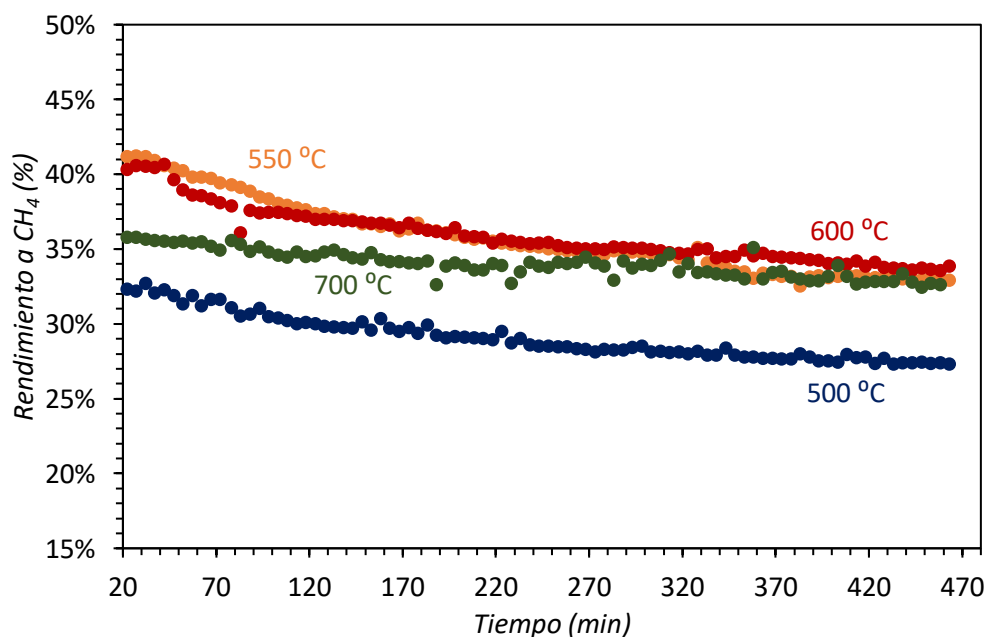


Figura 53. Resultados rendimiento a CH₄, catalizadores dopados con urea, experimento temperatura constante.

En la figura 53 se puede observar que el catalizador con una mayor pérdida de rendimiento es el catalizador sintetizado a 550 °C con una bajada del 55 % al 45 % (10 %). El catalizador con más estabilidad en el rendimiento es el catalizador sintetizado a 700 °C, con tan solo el 3 % de pérdida de rendimiento, que se debe principalmente a la pérdida de selectividad que sufre al cabo de las 8 h, ya que la conversión es prácticamente la misma. Los catalizadores sintetizados a 550 °C y 600 °C le siguen con un 8 % y un 6 % respectivamente de pérdida de rendimiento.

Además, cabe destacar que, tras las 8 horas de reacción, el rendimiento alcanzado 550, 600 y 700°C es muy similar, aproximadamente del 33%.

Productividad

Los datos obtenidos experimentalmente sobre la productividad de los catalizadores dopados con urea se han plasmado en la figura 54.

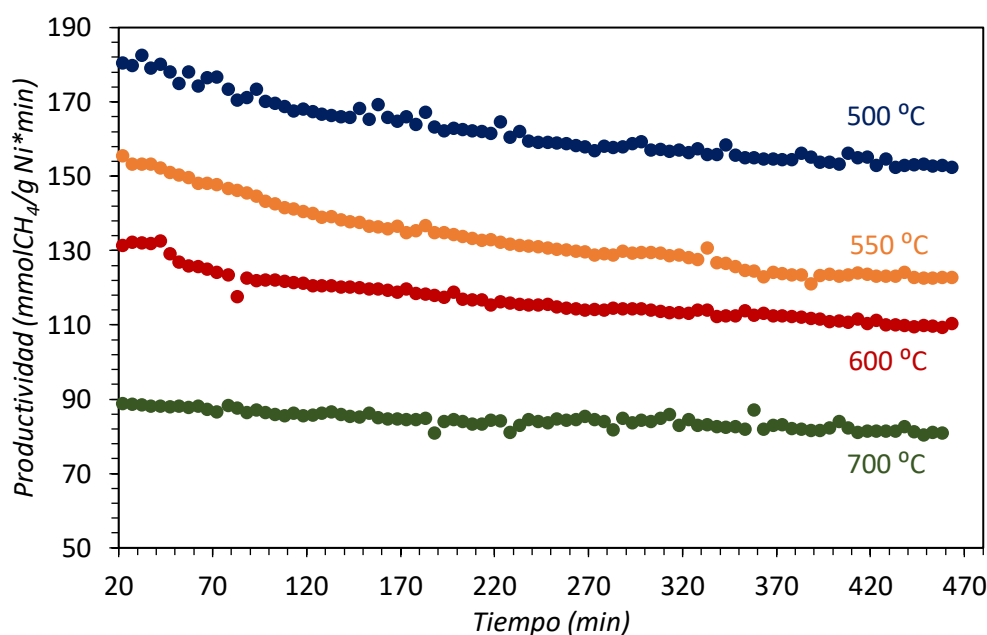


Figura 54. Resultados productividad, catalizadores dopados con urea, experimento temperatura constante.

En la figura 54 se pueden observar las productividades de los catalizadores dopados con urea a lo largo de las 8 h de experimento. Como se puede observar los catalizadores son más productivos cuanto menor es la temperatura de descomposición utilizada para su síntesis. Esto se debe a que como se puede observar en la tabla 8 el porcentaje de Ni metálico que presentan los catalizadores después de la síntesis aumenta con la temperatura de descomposición. Esto implica que los catalizadores sintetizados a mayores temperaturas generan menos metano por gramo de Ni (al presentar porcentajes de Ni metálico mayores).

El catalizador con mayor estabilidad es el catalizador sintetizado a 700 °C con una pérdida de 10 mmol CH₄/ g Ni*min, aunque también es el catalizador con menor productividad

total. El catalizador con más pérdida de productividad es el sintetizado a 550 °C con 31 mmol CH₄/ g Ni*min, seguido de cerca por el catalizador sintetizado a 500 °C con 27 mmol CH₄/ g Ni*min de pérdida.

3.2.3. Conclusión efecto de la temperatura de descomposición en catalizadores Ni-Mg/CDC-N

Una vez observados todos los resultados tanto de la caracterización de los 4 catalizadores dopados con urea como los obtenidos de los experimentos realizados se pueden destacar los siguientes los puntos:

Con el aumento de la temperatura de síntesis el grado de descomposición de la celulosa y su grafitización es mayor, aumentando así el porcentaje de metales presentes en el catalizador al disminuir la cantidad de CDC por las reacciones de volatilización. Del mismo modo, las partículas del catalizador se sinterizan, observando un aumento significativo del tamaño de las partículas de Ni metálico y Mg. También se observa un aumento de la superficie específica con la temperatura de descomposición, así como el volumen de poros y microporos presentes, aunque el porcentaje de microporos disminuye con el aumento de la temperatura. Otro punto para destacar es que el NiO se encuentra más presente en la superficie del catalizador por la pasivación que se aplica.

Cuando la temperatura de reacción es elevada, entre 350 °C y 500 °C, la actividad de los catalizadores es muy similar independientemente de la temperatura de descomposición utilizada. A menores temperaturas de reacción, 300 °C, los catalizadores pierden actividad, siendo el catalizador más activo el sintetizado a 700 °C. Además, a esta temperatura de reacción los catalizadores sintetizados a bajas temperaturas muestran desactivación.

El catalizador sintetizado a 550 °C obtiene el mayor rendimiento, del 49% operando a 400°C.

Sin embargo, aun siendo este catalizador el mejor hablando desde el punto de vista de actividad catalítica, también es el catalizador que sufre mayor desactivación en el experimento de estabilidad catalítica.

Sin embargo, si la estabilidad del catalizador es lo que se desea fomentar, se deberá elegir el catalizador sintetizado a 700 °C, ya que su desactivación es mínima en la mayoría de los parámetros medidos. Esto está directamente relacionado con los resultados obtenidos en la caracterización física y química del catalizador, en la que se observaba que la alta temperatura de descomposición ha producido una alta estabilidad y una alta interacción metal soporte aunque también ha favorecido la sinterización de la fase activa del catalizador.

4. Conclusiones

Una vez observados los resultados obtenidos de todas las caracterizaciones y de los experimentos realizados se deben resaltar varios puntos.

Se han preparado catalizadores mediante mineralización biomórfica con éxito y, además, son activos en la hidrogenación de CO_2 , presentando N funcionalizado en la estructura del catalizador.

Los catalizadores están formados por partículas de Ni metálico y MgO, las cuales se encuentran muy bien dispersas en el soporte carbonoso. Además, este soporte presenta vacantes electrónicas introducidas por la adición de N, cuyo precursor es la urea.

La adición de urea al catalizador Ni-Mg/CDC mejora las propiedades texturales del catalizador, incrementando su superficie específica. Sin embargo, la adición de urea no mejora la dispersión de la fase metálica del catalizador.

La adición de urea a los catalizadores sintetizados con Ni-Mg sobre carbón derivado de la celulosa produce catalizadores con una productividad mucho mayor que los catalizadores originales. Aunque la actividad catalítica no mejora, la producción de metano por gramo de Ni llega a duplicar a la producción original. Además, la variación de la interacción entre el metal y el soporte no ha mejorado la estabilidad del catalizador.

El aumento en la temperatura de descomposición de los catalizadores NiMg/CDC-N mejora algunas de las propiedades texturales del catalizador como el volumen de poros o la superficie específica, pero también favorece la sinterización de la fase activa.

Además, la proporción Ni/Mg se reduce significativamente ya que se produce un enriquecimiento de Mg en la superficie del catalizador, lo cual explicaría la menor disposición de Ni. Esta relación disminuye con la temperatura de síntesis, explicando de este modo la relación entre la disminución de la actividad catalítica y el aumento de la temperatura de descomposición.

La temperatura a la que se descomponen los catalizadores dopados con urea no supone ninguna influencia sobre la conversión a altas temperaturas de reacción, aunque sí que modifica la selectividad de los catalizadores.

El catalizador con un rendimiento mayor es el sintetizado a una temperatura de descomposición de 550 °C.

En los experimentos llevados a cabo a temperatura constante se observa que, a una temperatura de reacción de 325 °C, los catalizadores dopados con urea sufren una importante desactivación. El catalizador dopado con urea y sintetizado a 700 °C, aunque no presenta el mayor rendimiento, es el catalizador con mayor estabilidad catalítica, ya que muestra un rendimiento constante durante 8h de reacción. Esto es debido al mayor tamaño de las partículas metálicas obtenido a altas temperaturas resultado de la sinterización producida durante la síntesis del catalizador.

Los catalizadores sintetizados con el objetivo de realizar la hidrogenación del CO_2 están mostrando resultados muy prometedores para intentar reducir la concentración de este GEI de la atmósfera que es un problema notable y a la vez mantener una producción de energía sostenible empleando energías renovables.

Aunque todavía les queda un amplio camino por recorrer, con el paso de los años y el auge de nuevas tecnologías pueden llegar a ser la solución de este problema energético y medioambiental junto con el proceso PTG anteriormente mencionado, que podrá juntar los avances nanotecnológicos en los catalizadores con las energías renovables y limpias. Además, es posible que los catalizadores dopados con nitrógeno puedan llegar a ser los mas eficaces a la hora de obtener buenos resultados con el empleo mínimo de materias primas.

5. Bibliografía

- [1] Hsiang, S., & Kopp, R. E. (2012). An Economist's Guide to Climate Change Science. *Journal of Economic Perspectives*, 32(4), 3-32.
- [2] IPCC, 2013: "Resumen para responsables de políticas. En: Cambio Climático 2013: Bases físicas. Contribución del Grupo de trabajo I al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático" [Stocker, T. F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex y P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido y Nueva York, NY, Estados Unidos de América.
- [3] Grupo Banco mundial. (12 de 08 de 2019). *Emisiones de CO2 (kt)*. Obtenido de Emisiones de CO2 (kt): <https://datos.bancomundial.org/indicador/EN.ATM.CO2E.KT?end=2014&start=1960&view=chart>
- [4] Agencia Estatal de Meteorología . (12 de 08 de 2019). *AEMET*. Obtenido de AEMET: http://www.aemet.es/es/noticias/2018/11/record_gases_invernadero
- [5] XU, X., & Moulijn, J. (1996). Mitigation of CO2 by chemical conversion: Plausible chemical reactions and promising products. *ENERGY & FUELS*, 10(2), 305-325.
- [6] APPA. (31 de 08 de 2019). *Tipos de fuentes de energías renovables*. Obtenido de Tipos de fuentes de energías renovables: <https://www.appa.es/energias-renovables/renovables-tipos-y-ventajas/tipos-de-fuentes-de-energia-renovable/>
- [7] Göts, M., Lefebvre, J., Mörs, F., McDaniel Koch, A., Graf, F., Bajohr, S., . . . Kolb, T. (2016). Renewable Power-to-gas: a technological and economic review. *Renewable Energy*, 85, 1371-1390.
- [8] Fuente, V., & Rufino, J. (2010). *Impacto de la inyección y almacenaje de CO2 en sedimentos marinos una aproximación integrada*. Madrid : Ministerio de agricultura, pesca y alimentación .
- [9] Ramos, P. (1 de 12 de 2005). Captura y almacenamiento de CO2. *El ecologista*, 46.
- [10] Ghaib, K., Nitz, K., & Ben-Fares, F.-Z. (2016). Chemical Methanation of CO2: A Review. *ChemBioEng Reviews*, 3(6), 266-275.
- [11] Wei, W., Shengping, W., Xinbin, M., & Jinlong, G. (2011). Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *ChemSocRev*, 40(7), 3369-4260.
- [12] Monzón, A., Tarifa, P., Cazaña, F., Sebastián, V., Latorre, N., Romeo, E., & Royo, C. (2018). Estudio de la estabilidad de catalizadores de Ni-(Mg,Ce) soportados en carbón derivado de celulosa en la hidrogenación de CO2. *XXVI Congreso Iberoamericano de Catálisis – CICAT 2018*, (págs. 1-7). Coimbra, Portugal.
- [13] Catalyst (chemistry). (2019). Salem Press Encyclopedia of Science. Retrieved from <http://search.ebscohost.com.roble.unizar.es:9090/login.aspx?direct=true&db=ers&AN=87321403&lang=es&site=eds-live>
- [14] Schaaf, T., Grünig, J., Schuster, M. R., Rothenflush, T., & Orth, A. (24 de 12 de 2014). Methanation of CO2 - storage of renewable energy in a gas distribution system. *Energy, Sustainability and Society*, 4.

- [15] AREIMA. (22 de 5 de 2019). *Tecnologías del hidrogeno y pilas de combustible*. Obtenido de Tecnologías del hidrogeno y pilas de combustible: http://www.aeh2.org/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=44&Itemid=41&lang=es
- [16] World Nuclear Asociation. (22 de 5 de 2019). *Heat Values of Various Fuels*. Obtenido de Heat Values of Various Fuels: <https://www.world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/heat-values-of-various-fuels.aspx>
- [17] Ministerio para la transición ecológica . (14 de 09 de 2019). *Gas Natural y Medio Ambiente*. Obtenido de Gas Natural y Medio Ambiente : <https://energia.gob.es/gas/Gas/Paginas/gasnatural.aspx>
- [18] Vidal, E., & Fontalvo, C. (2018). Alternativa para la generación de gas natural sintético a partir de una fuente de energía renovable mediante tecnología “Power to Gas” en Colombia. *Revista Fuentes: El Reventón Energético*, 16(1), 71-79.
- [19] Jianghui Lin, Qiong Wang, Caiping Ma, Yanfei Xu, Guangyuan Ma, Jie Wang, & Hongtao Wang. (04 de 2019). Enhanced low-temperature performance of CO₂ methanation over mesoporous Ni/Al₂O₃-ZrO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 234, 262-272.
- [20] Shima Valinejad, M., Mehran, R., Fereshteh, M., & Reihaneh, D. (11 de 10 de 2018). Synthesis of nanocrystalline mesoporous Ni/Al₂O₃SiO₂ catalysts for CO₂ methanation reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 19038-19046.
- [21] Cazaña, F. (2016). *Síntesis y aplicaciones de nuevos materiales carbonosos: Carbón biomórfico y grafeno. Tesis Doctoral*. Zaragoza.
- [22] Qing , W., Chenglin, G., Wanxing, Z., Shaohua, L., Meng, Z., Yanguo, L., . . . Aimin, H. (20 de 11 de 2019). Biomorphic carbon derived from corn husk as a promising anode materials for potassium ion battery. *Electrochimica Acta*, 324, 134902.
- [23] Barbara , L., Otakar , B., Tomasz , T., Łukasz , K., & Michal , J. (2018). Obtaining of biomorphic composites based on carbon materials. *PRODUCTION ENGINEERING ARCHIVES*, 19, 22-25.
- [24] Szwaja, S., Poskart, A., & Zajemska, M. (2019). A new approach for evaluating biochar quality from Virginia Mallow biomass thermal processing. *Journal of Cleaner Production*, 214, 356-364.
- [25] Romero-Sáez, M., Dongil, A., Benito, N., Espinoza-González, R., Escalona, N., & Gracia, F. (2018). CO₂ methanation over nickel-ZrO₂ catalyst supported on carbon nanotubes: A comparison between two impregnation strategies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 237, 817-825.
- [26] Hyun-Jin, K., Eun-Hyeok, Y., Young Su, N., Gi Hoon, H., Ji In, P., Seol A, S., . . . Dong Ju, M. (2 de 2018). Studies on the steam CO₂ reforming of methane over ordered mesoporous nickel–magnesium–alumina catalysts. *Research on Chemical Intermediate*, 44, 1131-1148.
- [27] Ahmad Reza, K., & Mansooreh, S. (4 de 2017). Steam Prereforming of Natural Gas over Nanostructured Nickel/Magnesium Aluminate Spinel Catalysts: Effect of Support and Nickel Loading. *Energy Technology*, 5(4), 629-636.
- [28] Sun, Y., Li, S., Petar Jovanov, Z., Bernsmeier, D., Wang, H., Paul, B., . . . Strasser, P. (2018). Structure, Activity, and Faradaic Efficiency of Nitrogen Doped Porous Carbon Catalysts for Direct

Electrochemical Hydrogen Peroxide Production. *CHEMSUSCHEM Communications*, 11, 3388-3395.

[29] Dong-Woo, L., Min-Ho, J., Duckkyu, O., Sung-Wook, L., & Jong-Soo, P. (2017). Straightforward Synthesis of Hierarchically Porous Nitrogen-Doped Carbon via Pyrolysis of Chitosan/Urea/KOH Mixtures and Its Application as a Support for Formic Acid Dehydrogenation Catalysts. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5, 9935-9944.

[30] Yaping, L., Pan, L., Tingting, C., Xiulian, P., & Xinhe, B. (2018). Modulating the CO methanation activity of Ni catalyst by nitrogen doped carbon. *Journal of Energy Chemistry*, 27, 898-902.

[31] Manals-Cutiño, E., Penedo-Medina, M., & Giralt-Ortega, G. (Mayo de 2011). Analisis termogravimétrico y termico diferencial de diferentes biomazas y vegetales. *Revista cubana de investigaciones biomedicas*, 31.

[32] Cazaña, F., Latorre, N., Tarifa, P., Labarta, J., Romeo, E., & Monzón, A. (2018). Synthesis of graphenic nanomaterials by decomposition of methane on a NiCu/Biomorphic carbon catalyst. Kinetic and characterization results. *Catalysis Today*, 67-79.

[33] Azuara, M., Latorre, N., Villacampa, J. I., Sebastian, V., Cazaña, F., Romero, E., & Monzón, A. (2019). Use of Ni Catalysts Supported on Biomorphic Carbon Derived From Lignocellulosic Biomass Residues in the Decomposition of Methane. *Frontiers in Energy Research*, 7.

[34] International Centre Of Diffraction Data (2015).

[35] Klug, H. P. (1974). *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Material*. New York: Wiley.

[36] Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., . . . Geim, A. K. (2006). Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical review letters*, 97.

[37] Marquina, J., Power, C., & González, J. (2010). Espectroscopía Raman del grafeno monocapa y el grafito: acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos. *Tumbaga*, 1, 183-194.

[38] Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación, Universidad de Málaga. (2016). *Microscopía electrónica de Barrido*. Obtenido de Microscopía electrónica de Barrido: <http://www.scai.uma.es/areas/micr/sem/sem.html>

[39] Universidad de Alicante . (2019). *Servicios Técnicos de Investigación*. Obtenido de Servicios Técnicos de Investigación: <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-microscopia/microscopia-electronica-de-transmision.html>

[40] Wolfe, S. L. (2018). Transmission electron microscopy. Salem Press Encyclopedia of Science: <http://search.ebscohost.com.roble.unizar.es:9090/login.aspx?direct=true&db=ers&AN=89317260&lang=es&site=eds-live>

[41] Universidad de Alicante. (2 de 10 de 2019). *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X* . Obtenido de Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X : <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/espectroscopia-fotoelectronica-de-rayos-x.html>

- [42] SCAI Universidad de Malaga. (2 de 10 de 2019). *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X*. Obtenido de Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X: <http://www.scai.uma.es/areas/aqcm/xps/xps.html>
- [43] Figueras, M., Villar-Garcia, I., Viñes, F., Sousa, C., de la Peña O'Shea, V., & Illas, F. (2019). Correcting Flaws in the Assignment of Nitrogen Chemical Environments in N-Doped Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123, 11319–11327.
- [44] Zheng, Y., Zhang, Z., & Li, C. (2017). A comparison of graphitic carbon nitrides synthesized from different precursors through pyrolysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 332, 32–44.
- [45] Wakeland, S., Martinez, R., Grey, J., & Luhrs, C. (2010). Production of graphene from graphite oxide using urea as expansion–reduction agent. *Carbon*, 48, 3463–3470.